

UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DES SCIENCES

SÉRIE A, N° 1459.

N° D'ORDRE : 2325

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ALFRED MAILLARD

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de l'hydrogénation
du naphthalène.

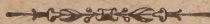
2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

4 JUIN 1934

Soutenues le 1934 devant la Commission d'examen :

MM. G. URBAIN..... *Président;*

H. GAULT..... }
G. RIBAUD..... } *Examineurs.*



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1934

UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DES SCIENCES

SÉRIE A, N° 1459

N° D'ORDRE : 2325

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ALFRED MAILLARD

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de l'hydrogénation
du naphthalène.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 4 JUIN 1934 devant la Commission d'examen .

MM. G. URBAIN..... *Président;*

H. GAULT..... }
G. RIBAUD..... } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Professeurs honoraires..... { H. LE CHATELIER, H. LEBESGUE, A. FERNBACH,
A. LEDUC, ÉMILE PICARD, RÉMY PERRIER,
LÉON BRILLOUIN, GOURSAT, WALLERANT,
GUILLET, PECHARD, FREUNDLER.

Professeurs.

P. JANETT Electrotechnique gé-
nérale.
G. BERTRAND.....T Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE.....T Physique générale.
M. CAULLERY.....T Zoologie. (Évolution des
êtres organisés.)
G. URBAIN.....T Chimie générale.
ÉMILE BOREL.....T Calcul des probabilités et
physique mathémat.
L. MARCHIS.....T Aviation.
JEAN PERRIN.....T Chimie physique.
H. ABRAHAM.....T Physique.
E. CARTAN.....T Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD.....T Physiologie végétale.
L. LAPICQUE.....T Physiologie générale.
E. VESSIOT.....T Mécanique analytique et
mécanique céleste.
A. COTTON.....T Physique.
J. DRACH.....T Analyse supérieure.
CHARLES FABRY.....T Physique.
CHARLES PEREZ.....T Zoologie.
LÉON BERTRAND.....T Géologie structurale et
géologie appliquée.
E. BLAISE.....T Chimie organique.
R. LESPIEAU.....T Théories chimiques.
P. PORTIER.....T Physiologie comparée.
E. RABAUD.....T Biologie expérimentale.
P.-A. DANGEARD.....T Botanique.
V. AUGER.....T Chimie appliquée.
M. GUICHARD.....T Chimie minérale.
PAUL MONTEL.....T Théorie des fonctions et
théorie des transforma-
tions.
P. WINTREBERT.....T Anatomie et histologie
comparées.
L. BLARINGHEM.....T Botanique.
O. DUBOSCQ.....T Biologie maritime.
G. JULIA.....T Mécanique analytique.
G. MAUGUIN.....T Minéralogie.
A. MICHEL-LEVY.....T Pétrographie.
H. BENARD.....T Mécanique expérimentale
des fluides.
A. DENJOY.....T Calcul différentiel et cal-
cul intégral.
L. LUTAUD.....T Géographie physique et
géologie dynamique.
EUGÈNE BLOCH.....T Physique théorique et
physique céleste.

G. BRUHAT..... Physique.
E. DARMOIS..... Physique.
A. DEBIERNE..... Radioactivité.
A. DUFOUR.....T Physique (P. C. N.).
L. DUNOYER.....T Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND.....T Botanique (P. C. N.).
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
ROBERT-LEVY..... Zoologie.
H. MOUTON..... Chimie physique.
F. PICARD..... Zoologie. (Évolution des
êtres organisés.)
HENRI VILLAT.....T Mécanique des fluides et
applications.
CH. JACOB.....T Géologie.
P. PASCAL.....T Chimie minérale.
M. FRÉCHET.....T Calcul des probabilités et
physique mathématique.
E. ESCLANGON.....T Astronomie.
M^{me} RAMART-LUCAS..... Chimie organique.
H. BÉGHIN.....T Mécanique physique et
expérimentale.
FOCH..... Mécanique expérimentale
des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
DE BROGLIE.....T Théories physiques.
CHRETIEN..... Optique appliquée.
P. JOB..... Chimie générale.
LABROUSTE..... Physique du globe.
PRENANT..... Zoologie.
VILLEY..... Mécanique physique et
expérimentale.
BOHN..... Zoologie (P. C. N.)
COMBES..... Sciences naturelles (P.
C. N.).
GARNIER..... Mécanique rationnelle.
PÈRES..... Mécanique des fluides.
HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.).
LAUGIER..... Physiologie générale.
TOUSSAINT..... Technique aéronautique.
M. CURIE..... Physique (P. C. N.).
G. RIBAUD.....T Hautes températures.
CHAZY..... Mathématiques.
GAULT..... Chimie (P. C. N.).
CROZE..... Physique.
DUPONT..... Chimie (P. C. N.).
LANQUINE..... Géologie.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



À LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

À MA FEMME

À MON MAÎTRE

MONSIEUR GEORGES HUGEL

PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

TRÈS CORDIAL HOMMAGE

À MONSIEUR LE PROFESSEUR

GEORGES URBAIN

MEMBRE DE L'INSTITUT

RESPECTUEUX HOMMAGE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION

À L'ÉTUDE

DE L'HYDROGÉNATION DU NAPHTALÈNE

INTRODUCTION

Le naphthalène $C^{10}H^8$ peut, en présence de catalyseurs, fixer directement de l'hydrogène pour donner deux hydrures, le tétrahydrure $C^{10}H^{12}$ et le décahydrure $C^{10}H^{18}$. La formation dans les mêmes conditions du dihydrure $C^{10}H^{10}$, décrit par Wieland (1) [2] puis Willstätter et King (2), n'a jamais été observée. Pour l'obtenir il est nécessaire de faire intervenir l'hydrogène naissant (action du sodium sur une dissolution du naphthalène dans l'alcool absolu). Nous ne nous en occuperons pas au cours de cette étude qui se rapporte uniquement à l'hydrogénation en milieu gazeux.

De nombreux travaux ont été publiés sur l'hydrogénation du naphthalène en présence de nickel et de noir de platine. Si on consulte les mémoires relatifs à l'hydrogénation en présence de nickel, on y trouve un résultat assez curieux : la température de formation du tétrahydrure à partir du naphthalène est plus élevée que celle de la formation du décahydrure à partir du tétrahydrure. Presque tous les auteurs obtiennent le tétrahydrure par hydrogénation du naphthalène entre 190° et 200° et le décahydrure par hydrogénation entre 160° et 175° du produit ainsi obtenu (Leroux [3], Sabatier et Senderens [4], Padoa et Fabris [5]). Seul Lush (6) obtient directement le décahydrure à partir du naphthalène, mais en opérant en milieu liquide.

En présence de platine, en opérant sur le naphthalène en solution et à basse température, on obtient soit directement le décahydrure (Willstätter et Hatt [7]), soit un mélange de tétrahydrure et de décahydrure, suivant la teneur du catalyseur en oxygène (Willstätter et Seitz [8]). En présence de métaux alcalins seul le tétrahydronaphthalène se forme (Guyot [9]). D'après Wieland (1) le naphthalène est stable par rapport au système Palladium-Hydrogène.

Pour réaliser l'hydrogénation du naphthalène à température élevée, il faut opérer avec de fortes pressions d'hydrogène (Ipatiew [10], Hall [11]). Il ne semble pas qu'elle soit possible sans catalyseur (Hugel et Friess [12]).

En ce qui concerne la forme stéréochimique du décahydrure produit en présence de nickel, Willstätter (13) signale avoir

(*) Bibliographie, p. 117.

obtenu la forme *trans* à 160°; d'après le même auteur l'hydrogénation en présence de platine conduirait à la forme *cis*.

Quant à la déshydrogénation du tétrahydronaphtalène, d'après Padoa et Fabris (5), elle ne pourrait être réalisée en présence de nickel qu'à 300°; il serait impossible de déshydrogéner le décahydride par suite de la formation de charbon qui arrête l'action catalytique (Zélinesky et Pawlow [14]); la déshydrogénation est possible, au contraire, sur le platine, vers 300° (Zélinesky et Balandin [15]).

Il était généralement admis qu'un intervalle assez important sépare la température d'hydrogénation de la température de déshydrogénation du composé hydrogéné correspondant.

En résumé l'hydrogénation du naphthalène en l'absence de solvant et sous des pressions inférieures à une atmosphère n'avait pas été étudiée au-dessous de 160°, ni entre 200° et 300°, et aucune relation précise n'avait été établie entre les conditions d'hydrogénation et de déshydrogénation. Nous nous sommes proposé de combler cette lacune et d'essayer d'apporter quelque lumière sur le mécanisme des réactions d'hydrogénation du naphthalène et du tétrahydride de naphthalène.

La division du présent mémoire est la suivante :

- I. Technique, préparation des produits et étude du nickel comme catalyseur.
- II. Hydrogénation du naphthalène et du tétrahydronaphtalène entre 20° et 180°.
- III. Étude du système : Naphthalène-Tétrahydronaphtalène-Hydrogène.
- IV. Déshydrogénation du décahydronaphtalène.
- V. Étude sommaire des mêmes réactions en présence de noir de platine.
- VI. Résumé et conclusions.

Les recherches faisant l'objet de ce mémoire ont été effectuées entièrement à l'École nationale du Pétrole. Elles ont pu être poursuivies grâce à l'aide matérielle accordée par l'Office national des Combustibles liquides.

L'idée première du travail nous a été indiquée par M. Hugel, professeur à la Faculté des sciences de Strasbourg. Il nous est agréable de remercier ici M. Hugel des conseils éclairés qu'il nous a donnés dans la suite.

M. Henri Weiss, Directeur de l'École, a suivi nos recherches avec un intérêt constant et nous a toujours témoigné une bienveillance particulière. Nous ne saurions l'oublier.

Nous exprimons notre plus sincère gratitude à MM. les membres de la commission d'examen pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant notre travail.

TECHNIQUE.

Nous nous sommes laissé guider, dans le choix de la technique, par le souci d'isoler les réactions à étudier : nous voulions éviter les causes d'erreur provenant de réactions parasites. Ce point de vue nous a fait rejeter le mode de travail consistant à réaliser l'hydrogénation sur le corps en solution ou en suspension dans un liquide, le solvant ou le milieu dispersant ne devant pas prendre part à la réaction.

Pour la réalisation de l'hydrogénation du corps pur il restait le choix entre l'hydrogénation à volume constant et celle à pression constante. L'hydrogénation à volume constant a été préférée parce qu'elle permet notamment de mettre en présence des quantités quelconques des corps réagissants, et aussi d'étudier plus facilement l'influence de la pression, qui est certainement un des facteurs les plus importants dans l'étude des réactions d'hydrogénation.

Nous avons travaillé en général sous faible pression. On rend possible de cette manière l'observation de phénomènes qui peuvent passer inaperçus avec l'emploi de pressions plus élevées. (La méthode d'hydrogénation sous faible pression a d'ailleurs été employée avantageusement par Grignard et Escourrou [16]).

Nous avons enfermé dans un tube laboratoire, porté à une température fixée, des quantités déterminées de naphthalène et d'hydrogène. Une hydrogénation est mise en évidence par une diminution de pression, une déshydrogénation par une augmentation de pression. Connaissant le volume du tube on peut, au moyen de calculs simples, déterminer les quantités d'hydrogène absorbées ou dégagées. Nous avons employé des dispositifs expérimentaux différents suivant que le travail était poursuivi à température ordinaire ou à des températures plus élevées.

Dispositif expérimental pour les températures supérieures à la température ordinaire.

L'appareil se compose des parties suivantes :

1° Une ampoule *A* d'une contenance d'environ 200 cm³, pourvue d'un capillaire à une extrémité et d'un gros tube pour le remplis-

sage à l'autre extrémité. Le capillaire est terminé par un rodage servant à relier l'ampoule à l'appareil. Ce rodage ne devant pas être graissé est rendu étanche par un lutage à la picéine. Sur le capillaire est monté un robinet à vide r_1 pour permettre de manipuler l'ampoule sans que son contenu puisse venir en contact avec l'air.

2° Un manomètre à mercure M dans lequel l'un des niveaux a peut être maintenu constant par variation de l'autre b (*). La dénivellation est lue au cathétomètre.

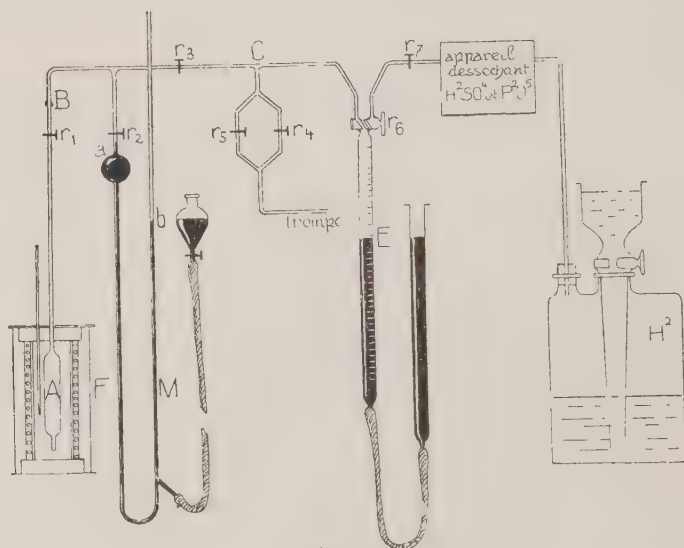


Fig. 1.

3° Une éprouvette à gaz E pour mesurer les volumes d'hydrogène introduits, desséché préalablement.

4° Une canalisation pour réunir ces différentes parties, munie des robinets nécessaires :

r_2 pour isoler le manomètre;

r_3 pour isoler le groupe : tube à réaction-manomètre pendant les mesures;

(*) Le premier manomètre utilisé comportait un tube de niveau mobile par l'intermédiaire d'un tuyau de caoutchouc, nous avons dû le changer contre le dispositif actuel parce que le caoutchouc, même verni à la gomme-laque, abandonnait toujours de faibles quantités de gaz qui gênaient et faussaient les mesures. Dans l'appareil définitif aucune des parties sous dépression ne renferme de caoutchouc.

r_4 gros robinet de communication avec la trompe;

r_5 robinet à capillaire thermométrique pour faire un vide progressif;

r_6 robinet double de l'éprouvette à gaz;

r_7 robinet à 3 voies pour faire le vide dans l'appareil à dessécher l'hydrogène lors du remplissage du gazomètre.

Le chauffage est réalisé par un four électrique F dont la température est maintenue constante au moyen d'un régulateur à mercure avec relai agissant sur une dérivation du courant.

Pour obtenir une température uniforme l'enroulement a été fait autour d'un épais tube de cuivre recouvert d'une couche d'amiante; il est plus serré aux extrémités. Les deux extrémités du four sont obturées par de la fibre d'amiante. L'écart maximum observé entre deux points de l'enceinte chauffée est $1^{\circ},5$. La température est mesurée au moyen d'un thermomètre sensible à mercure dont la graduation a été vérifiée.

Une partie du récipient à volume constant, le capillaire, n'est pas chauffée; son volume est faible et ne dépasse pas 0,4 p. 100 du volume total. Lorsqu'on chauffe, la substance vient s'y condenser et ferme le capillaire à sa base. La quantité maximum de produit se trouvant ainsi en dehors du champ de la réaction au début de l'expérience a été déterminée directement; elle est toujours inférieure à 1 p. 100. Pour les mesures courantes il suffit de ramener cette quantité de produit dans le tube au moment de lire la pression, en faisant monter et descendre le réservoir du manomètre. Dans des essais plus précis nous avons rempli le capillaire d'azote pour chasser la substance dans le tube.

Mise en marche d'une expérience.

Le nickel étant refroidi dans une atmosphère d'hydrogène, on ouvre le tube sous une légère pression de ce gaz afin d'éviter toute rentrée d'air. Le naphthalène, pesé dans un petit tube, est introduit dans l'appareil traversé par un courant d'hydrogène. On ferme au chalumeau la tubulure de remplissage, l'ampoule est branchée sur l'appareil et on y fait le vide; on chauffe à la température voulue et on introduit l'hydrogène, soigneusement desséché, en quantité connue. Les mesures de pression sont faites avec la fréquence nécessaire dans chaque cas.

Dispositif pour la température ordinaire.

Pour quelques essais nous avons employé le dispositif précédent, mais en général, pour éviter une trop longue immobilisation des appareils, nous avons opéré de la façon suivante :

La ponce nickelée est placée dans l'ampoule *b* (fig. 2) de 50 cm³ munie à une extrémité d'un tube *a* long d'un mètre, à l'autre

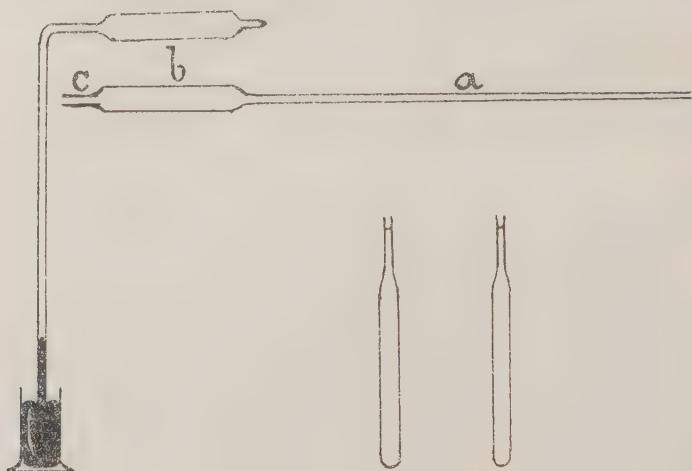


Fig. 2.

d'un tube *c* de 10 cm. (le diamètre des deux tubes est le même). La réduction se fait dans le tube même; celle-ci une fois terminée et le tube refroidi, la substance est introduite dans l'ampoule par le tube *c*, traversé par un courant d'hydrogène pur. Le tube *c* est ensuite fermé à la flamme, puis on courbe à angle droit le tube *a* au voisinage de l'ampoule et étire l'extrémité libre pendant que le tube est encore en contact avec la réserve d'hydrogène. On laisse refroidir et ouvre sur le mercure en cassant la pointe. Il suffit de repérer de temps en temps le niveau du mercure, on note en même temps la température ambiante et la pression atmosphérique; les tubes sont maintenus à une température de 20° (°).

Nous avons toujours fait parallèlement une expérience sur le

naphthalène et une autre sur la tétraline^(*); pour que les résultats soient comparables il faut :

- 1° que les tubes aient mêmes dimensions et même forme;
- 2° que le catalyseur soit le même dans les deux tubes;
- 3° que la substance présente dans les deux cas la même surface libre.

Les deux premiers points sont relativement faciles à réaliser : les tubes ont été construits par nous-même, le catalyseur pour les deux tubes a été préparé en une fois et la réduction dans les deux tubes a eu lieu simultanément dans le même four (c'est ce qui nous a fait choisir les dimensions réduites de l'ampoule).

La troisième condition est plus difficile à réaliser, et, si elle ne l'est pas, les résultats sont absolument incohérents.

Nous avons d'abord essayé d'obtenir une répartition égale par distillation de la substance sur la ponce nickelée. Une petite ampoule ouverte renfermant de la substance est introduite dans le tube *c* que l'on ferme ensuite; on fait le vide, puis on chauffe le tube *c*, la substance distille rapidement sur la ponce nickelée, on laisse refroidir et on remplit d'hydrogène.

Cette façon de faire n'a pas donné satisfaction; d'un essai à l'autre, sans doute à cause de la répartition inégale de la substance, les résultats variaient énormément. Nous nous sommes alors arrêtés au procédé suivant :

Un petit tube de 3 millimètres de diamètre intérieur est étiré en son milieu de façon à réduire ce diamètre de moitié; on le coupe au milieu de l'étranglement, on ferme les autres extrémités; l'une des moitiés est remplie de naphthalène et l'autre de tétraline; de cette façon, grâce aux parties étirées, les surfaces libres des deux substances sont égales (fig. 2).

REMARQUE. — Il reste un point d'identité de conditions difficilement réalisable : les grains de ponce nickelée sont plus ou moins rapprochés de l'orifice des petits tubes; il est pratiquement impossible de vérifier si cette condition est réalisée, cependant, sur cinq expériences exécutées avec des tubes préparés comme dit précédemment, quatre ont donné des résultats concordants.

(*) Dans la suite, pour la commodité de l'écriture, nous remplacerons : le mot *tétrahydronaphthalène* par le mot *tétraline* et le mot *décahydronaphthalène* par le mot *décaline*, plus simples et couramment employés.

Préparation des produits.

Naphtalène.

Le produit « pur Poulenc » a été distillé sur du sodium, puis rectifié plusieurs fois. Le naphtalène ainsi purifié a servi à tous nos essais; sa température de fusion est $80^{\circ} 15$.

Tétraline.

Le produit « pur Poulenc » a été déshydraté sur du carbure et du chlorure de calcium, puis distillé sur du sodium à l'abri de l'air; nous n'avons utilisé que la fraction passant à la rectification entre $206^{\circ} 5$ et 207° sous pression normale. Cette fraction avait pour indice de réfraction $n_{20}^D = 1,5455$.

Décaline (*).

La fraction passant au-dessous de 193° du produit « pur Poulenc » a été traitée deux fois par l'acide sulfurique concentré, lavée à l'eau, séchée, puis distillée sur du sodium; nous avons pris la portion passant entre 189° et 192° sous 745 mm. Hg. C'est un mélange de décaline cis et de décaline trans comme le montrent l'indice de réfraction et la densité :

$$n_{19}^D = 1,4779 \quad d_4^{20} = 0,8883.$$

Hückel (17) indique les nombres suivants pour les produits purs :

Décaline cis pure : $n_{20}^D = 1,4805$; $d_4^{20} = 0,8952$; $E = 19,3^{\circ}$
 Décaline trans pure : $n_{20}^D = 1,4705$; $d_4^{20} = 0,8715$; $E = 18,5^{\circ}$.

Hydrogène.

L'hydrogène utilisé pour la réduction de l'oxyde de nickel et l'hydrogénation est de l'hydrogène électrolytique débarrassé des

(*) On sait qu'il existe deux formes stéréochimiques de la décaline : la forme « cis » et la forme « trans » suivant que les deux atomes d'hydrogène fixés sur la double liaison médiane se trouvent d'un même côté ou de part et d'autre du « plan » du noyau naphtalénique. Il n'y a pas d'isomère stéréochimique pour le naphtalène et son tétrahydrure parce que dans ces cas la double liaison médiane ne supporte pas d'hydrogène.

traces d'oxygène qu'il contenait par passage sur des copeaux de cuivre chauffés au rouge sombre, puis dans un laveur contenant une solution concentrée de pyrogallate de sodium. Sa pureté a été contrôlée par absorption par le noir de palladium.

Catalyseur.

Le nickel employé est supporté par des grains de pierre ponce de la grosseur d'un grain de blé. La pierre ponce a subi préalablement une purification convenable pour la priver de la matière organique, du soufre et du chlore qu'elle contenait. Le nickel a été fixé sur son support de deux manières : par imprégnation ou par enrobage.

Par imprégnation. — La pierre ponce est imbibée d'une solution concentrée d'azotate de nickel, séchée puis calcinée au rouge sombre jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs nitreuses; l'oxyde ainsi obtenu est ensuite réduit au four électrique à 280° à 300° pendant dix-huit heures par un courant d'hydrogène (deux bulles par seconde).

Une première série d'hydrogénations a été effectuée avec ce catalyseur. Nous avons observé que les gaz résiduels renfermaient une forte proportion d'anhydride carbonique; ce corps, comme quelques essais appropriés l'ont montré, est formé à partir de la matière à hydrogéner et de l'oxygène de l'oxyde de nickel ayant échappé à la réduction. Il reste encore de l'oxyde même si la durée de la réduction est portée à trente heures, à la température de 350° .

L'essai suivant donne une idée de la quantité d'oxyde résiduel :

Sur le nickel réduit dans les conditions précisées on fait le vide avec une pompe à mercure, puis on ajoute une certaine quantité d'hydrogène sec; une absorption très nette se produit dès la température ordinaire; une nouvelle absorption se produit à chaud.

Foresti (18) a déjà signalé que le «nickel réduit» absorbe de l'hydrogène et que cette absorption est variable avec les conditions de préparation, durée de séjour du nickel réduit dans le vide, et degré du vide. D'après nos observations il ne s'agit pas d'une absorption seule comme on l'admet couramment, mais aussi et surtout d'une consommation d'hydrogène par l'oxyde de nickel incomplètement transformé.

D'autres auteurs ont également rencontré des difficultés sérieuses dans la réduction de l'oxyde de nickel. Tout récemment Watermann et van Tussenbroek (19) ont trouvé qu'un oxyde de nickel précipité sur du kieselguhr n'est pratiquement pas réduit à 400° en quatre heures par un courant d'hydrogène, mais constitue cependant un bon catalyseur. De même d'après Armstrong et Hilditsch (20) l'oxyde de nickel n'est que très peu réduit au-dessous de 300°.

Willstätter et Leitz (21) admettent l'existence de sous-oxydes, mais d'après un travail d'analyse spectrale (rayons X) plus récent, cette idée doit être écartée, tout au moins en ce qui concerne le sous-oxyde qui répondrait à la formule Ni_2O [Levi et Tacchini (22)].

Nous avons admis que, tout au moins dans notre cas, cet état de choses provient du mauvais échange de gaz lorsque l'hydrogène parcourt le tube rempli de ponce nickelée. L'hydrogène n'atteint que l'oxyde de nickel en surface, le reste étant protégé par une couche de vapeur d'eau. Effectivement, un nickel qui ne fournit plus trace d'eau par passage d'hydrogène en donne à nouveau après avoir été placé dans le vide. Le diagramme I (fig. 3) traduit l'évolution de la pression dans le tube à réaction en présence de ponce nickelée préparée par réduction unique dans un courant d'hydrogène. On voit que la pression correspondant à une température donnée n'est pas la même à l'échauffement et au refroidissement. D'autre part, l'une et l'autre de ces pressions s'écartent notablement de la valeur déduite de la loi de Gay-Lussac.

C'est pour éviter une réduction irrégulière que nous avons employé pour le catalyseur dont nous sommes servi dans la suite un mode de préparation par enrobage, en nous inspirant de la méthode de Wesson (23).

Préparation du catalyseur par enrobage.

Le produit de départ est l'azotate de nickel $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, exempt de cobalt, de fer, de chlore et de soufre.

10 grammes de ce produit sont dissous dans deux litres d'eau, l'hydroxyde est précipité par l'ammoniaque dilué, en quantité juste suffisante. Le précipité floconneux est lavé d'abord avec une solution très diluée d'azotate d'ammonium puis avec de l'eau

pure. Après lavage on laisse reposer, on décante, puis la bouillie d'hydroxyde est mélangée à de la pierre ponce à raison de 3 p. 100 de NiO en poids; on sèche au bain-marie en remuant, puis on calcine au rouge sombre.

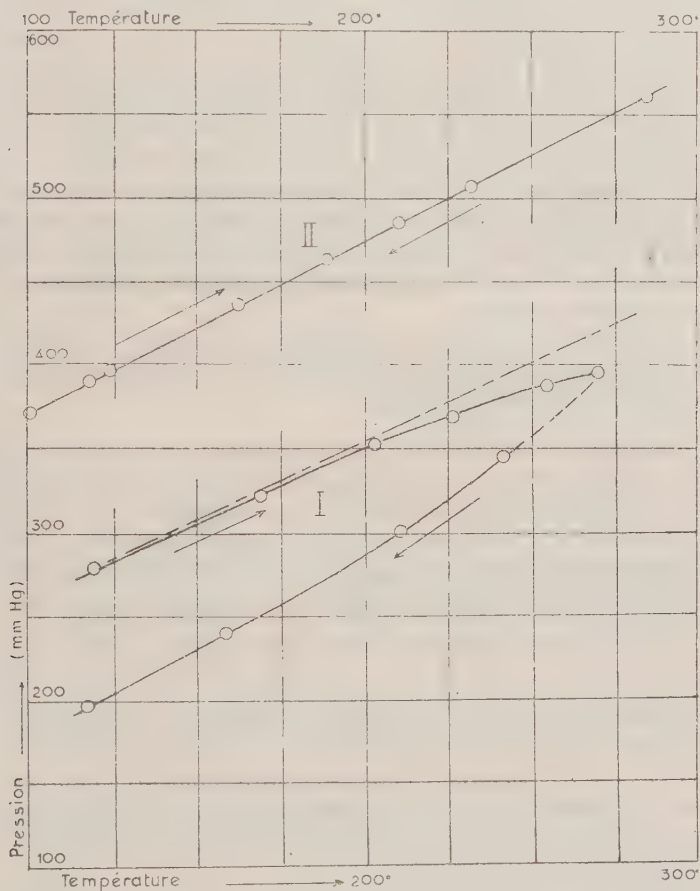


Fig. 3.

Nous avons toujours préparé en une seule fois une quantité de ponce nickelée suffisante pour de nombreux essais.

La ponce nickelée ainsi préparée est introduite dans le tube à réaction (fig. 1, p. 16); elle y est réduite ensuite par un courant d'hydrogène arrivant par le tube capillaire. La température de

chauffe est 350° et la durée de séjour dans le courant d'hydrogène à cette température, vingt-quatre heures.

Cependant même ce catalyseur, après avoir été soumis au vide, absorbe encore de l'hydrogène; pour n'être pas gêné par ce phénomène dans nos mesures, nous avons complété la réduction de la manière suivante :

Le tube fermé contenant le catalyseur est mis en place dans son four, on fait le vide puis on introduit de l'hydrogène et on laisse en contact à 300° jusqu'à équilibre de pression; les gaz sont alors extraits et remplacés par une nouvelle quantité d'hydrogène; ce traitement est renouvelé jusqu'à cessation de l'absorption d'hydrogène. En montant et descendant l'échelle de température entre 20° et 300° on n'obtient plus alors qu'une seule et même courbe des pressions (fig. 3, courbe II) confondue pratiquement avec la droite théorique.

Nous avons admis que le catalyseur ainsi obtenu n'introduit plus de perturbation dans nos mesures par perte d'oxygène aux températures inférieures à 300° .

REMARQUE. — Lorsque dans le cas du nickel nous dirons catalyseur, il faudra comprendre « en présence de nickel », car nous l'avons employé en proportions trop élevées pour qu'on puisse encore appliquer l'une des définitions généralement admises du « catalyseur » (*). D'ailleurs dans la pratique l'emploi des catalyseurs se fait presque toujours dans une proportion qui est loin d'être faible.

Remarques sur les propriétés des catalyseurs au nickel.

A la suite d'observations faites pendant la préparation du catalyseur et pendant le travail lui-même, nous avons effectué quelques essais sur l'influence de la température et de la durée de réduction; voici les résultats.

(*) Dubrisay (24) en particulier a donné la définition suivante dans laquelle il insiste sur la nécessité d'employer le catalyseur en faible quantité : « on appelle catalyseur tout corps qui, introduit dans un système chimique dans des conditions déterminées, en modifie la vitesse d'évolution, la quantité de ce corps étant et restant petite, tant par rapport à la masse des corps constituant initialement le système que par rapport à celle des produits de réaction. »

Cette définition revient à préciser la suivante, d'André Job : « on appelle catalyseur toute substance qui, introduite en petite quantité dans le système et maintenue avec lui à la température T, accélère la transformation $A \longrightarrow B$. »

Température de réduction.

Nous avons attribué la décomposition de la décaline jusqu'au méthane, constatée au cours des essais d'hydrogénation et de déshydrogénation, à l'activité trop grande du catalyseur; on sait que le catalyseur au nickel est d'autant moins actif qu'il a été obtenu à température plus élevée; nous orientant dans ce sens nous avons essayé de déshydrogéner la décaline à 140° en présence de nickel réduit à 350°, 400°, 450° et 500°. Les gaz extraits ont été recueillis pour les analyser et l'indice de réfraction du liquide restant a été mesuré^(*). Les résultats sont résumés dans le tableau I; ils se rapportent à l'extraction complète de l'hydrogène contenu dans l'appareil à ce moment.

TABLEAU I.

	350°.	400°.	450°.	500°.
Teneur en méthane du gaz extrait (volumes p. 100).....	13	5	"	"
Décaline déshydrogénée (mol. g. p. 100)	12	0,4	0,0	0,0
Indice du liquide restant (n_{20}^D)	1,4891	1,4812	1,4789	1,4785

Ces quelques nombres indiquent que la température de réduction la plus favorable est 350°. Au-dessus de 400° on obtient un catalyseur pratiquement inactif; le nickel obtenu au-dessous de 300° agit au contraire trop énergiquement comme catalyseur de décomposition.

Influence de l'oxyde résiduel, ou de la durée de la réduction.

Comme nous l'avons vu précédemment (p. 12), une réduction incomplète n'empêche pas le nickel d'être un bon catalyseur d'hydrogénation; mais nous avons montré que s'il y a beaucoup

(*) Le tube est mis en communication avec le vide jusqu'à ce que son capillaire fonctionne comme réfrigérant à reflux. A ce moment on ferme le robinet du capillaire, le liquide reste accroché dans le tube capillaire, on ferme celui-ci à la base à la flamme du chalumeau. On sépare ainsi rapidement les gaz des hydrocarbures condensables. C'est l'indice du liquide ainsi séparé qui figure dans le tableau I.

d'oxygène il peut se produire des réactions secondaires importantes, avec formation d'anhydride carbonique. Il reste à voir ce qui se passe lorsque la réduction est très poussée, c'est-à-dire lorsque pratiquement il n'y a plus d'oxyde résiduel.

A ce sujet les avis sont partagés ; Willstätter et Leitz (21) ont trouvé que du nickel réduit complètement à 350° n'est pas catalyseur, il le devient par contre si on l'active par addition d'oxygène. D'après Normann (25), au contraire, le nickel exempt d'oxygène peut être un catalyseur d'hydrogénation. Richardson (26) est du même avis parce que son catalyseur, préparé mécaniquement dans une enceinte fermée, donne de bons résultats ; il ressort du texte même de sa note que ce catalyseur n'était très probablement pas exempt d'oxygène. Kelber (27) trouve que la présence d'oxygène n'est pas utile, qu'elle peut même être nuisible.

Nous avons longuement réduit un catalyseur : 30 heures dans un courant d'hydrogène et 20 jours dans une atmosphère de ce gaz en renouvelant celui-ci 17 fois. L'essai d'hydrogénation a été effectué à température ordinaire sur le naphthalène. Voici les résultats :

TEMPS.	PRESSION.
(heures et minutes.)	(mm. Hg.)
0 heure.....	203
0 h. 13 m.....	195
0 h. 56 m.....	190
12 heures.....	188
13 heures.....	188
25 heures.....	188

A ce moment nous avons fait le vide dans un tube, mis le catalyseur en contact avec l'air pendant une fraction de minute, en retirant le boisseau du robinet du capillaire et le remettant aussitôt, fait le vide et introduit une nouvelle quantité d'hydrogène ; une forte absorption s'est produite aussitôt comme le mettent en évidence les nombres suivants :

TEMPS.	PRESSION.
(heures.)	(mm. Hg.)
0.....	327
2.....	300
4.....	284
6.....	268
10.....	148
24.....	120

Un effet analogue, quoique moins intense, a été constaté avec la tétraline. D'après ce résultat il semble donc bien qu'une faible teneur du nickel en oxygène soit indispensable pour avoir un catalyseur actif. D'ailleurs si on examine d'un peu près les mémoires des auteurs qui affirment avoir travaillé en absence d'oxygène, on constate que les preuves de l'absence d'oxygène manquent généralement. En particulier parmi les auteurs ayant réalisé l'hydrogénation en milieu liquide nous n'en avons pas rencontré qui aient tenu compte de l'oxygène dissous dans le liquide même.

En résumé la réduction complète, qui est très difficile d'ailleurs, est plutôt nuisible à l'activité catalytique du nickel; une faible teneur en oxygène semble indispensable. Cependant il faut éviter une réduction trop incomplète qui favoriserait les réactions de décomposition.

Abaissement de la tension de vapeur du naphthalène en présence de ponce nickelée.

Pour qu'il soit possible de suivre les réactions d'hydrogénation par mesure de la pression, comme nous nous le sommes proposé, il est nécessaire de produire ces réactions en système homogène; la quantité q de substance mise en œuvre doit être telle qu'elle ne puisse remplir de vapeur saturante tout le volume libre. Elle est déterminée par la formule suivante, valable pour le naphthalène et un volume de 100 cm³ :

$$q = \frac{128 \times 100 \times 273 \times \text{tension de vapeur.}}{[22,4 \times 760 \times T]}$$

(T, température absolue)

Cette relation donne pour q les valeurs suivantes :

t (TEMPÉRATURE.)	20°	60°	100°	120°	140°	160°	180°
q mg	0,7	3,08	10,5	20	39,8	77	131

Les valeurs correspondantes pour la tétraline sont obtenues en remplaçant dans la formule le poids moléculaire du naphthalène

par celui de la tétraline et en faisant intervenir les tensions de vapeur de ce dernier corps.

Dans le cas de quantités de substance moindres la relation donne la pression *gazeuse* obtenue à partir d'une quantité de substance donnée.

L'expérience a montré qu'en présence de nickel réduit la pression mesurée est toujours inférieure à celle qui a été calculée : elle est inférieure à la tension de vapeur pour des quantités de substance plus fortes que celles données par le tableau précédent ; dans plusieurs cas la pression calculée n'était atteinte qu'après addition d'une quantité d'hydrogène de l'ordre d'un at. g. par mol. g. de naphthalène.

Ce phénomène nous a paru assez intéressant pour justifier un commencement d'étude relative à l'action du catalyseur au nickel sur le naphthalène. Dans ce but des mesures de tension de vapeur du naphthalène ont été faites. Elles ont été effectuées dans le tube à réaction qui a servi pour l'hydrogénation.

Le dispositif expérimental ne permet pas une précision aussi grande que celle d'autres montages spécialement mis au point pour ce genre de mesures. Il donne cependant des résultats suffisamment exacts pour le cas particulier de ce travail, comme le montrent les tableaux 2 et 3 relatifs aux tensions de vapeur du naphthalène seul (2) et en présence de ponce non nickelée (3). Dans ces tableaux les tensions mesurées sont comparées aux valeurs indiquées par Mortimer et Murphy (28).

TABLEAU 2.

TEMPÉRATURE (t).	PRESSION MESURÉE.	PRESSION. (Mortimer et Murphy.)
	(mm. Hg)	(mm. Hg)
77°.....	9	9.5
92°.....	15	14
112°.....	30	30
148°.....	109	108
178°.....	275	272

Le calcul montre qu'avec la quantité de naphthalène utilisée la vapeur cesse d'être saturante à 190° ; l'expérience a donné 188°. Au-dessus de cette température la variation de pression en fonction de la température obéit à la loi de Gay-Lussac.

TABLEAU 3.

TEMPÉRATURE (t).	PRESSION MESURÉE.	PRESSION. (Mortimer et Murphy.)
	(mm. Hg)	(mm. Hg)
75°,5.....	7,5	7,5
83°,5.....	9,5	11
91°,5.....	13,8	14
105°.....	24	23
108°,5.....	27,6	26
124°.....	47,5	48
145°.....	95,5	96
175°.....	189	211

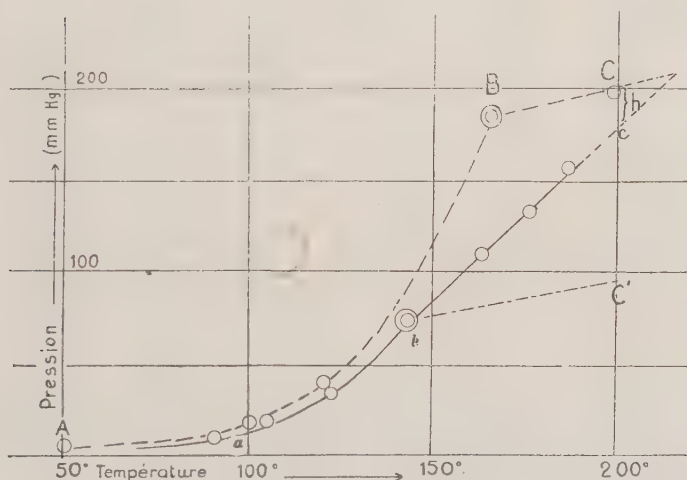


Fig. 4.

Cette série de mesures montre bien que la présence de pierre ponce ne modifie pas la tension de vapeur saturante du naphthalène. L'écart entre les valeurs relatives à 175° provient du fait qu'à cette température il n'y a plus de naphthalène liquide dans le tube.

Voici maintenant un exemple de courbe des tensions obtenue en présence de ponce nickelée (fig. 4), à côté de la courbe théorique correspondante (1,5 mg de naphthalène par cm³ de volume libre).

La courbe théorique ABC se compose de deux branches : la première, AB, est relative à un système diphasé (naphthalène

liquide et vapeur), la seconde, BC, à un système monophasé (naphthalène «gaz»). Le point B correspond à la température au-dessus de laquelle la pression du naphthalène suit la loi de Gay-Lussac.

La courbe observée *a b c* coïncide aux basses températures, avec la courbe théorique, puis elle

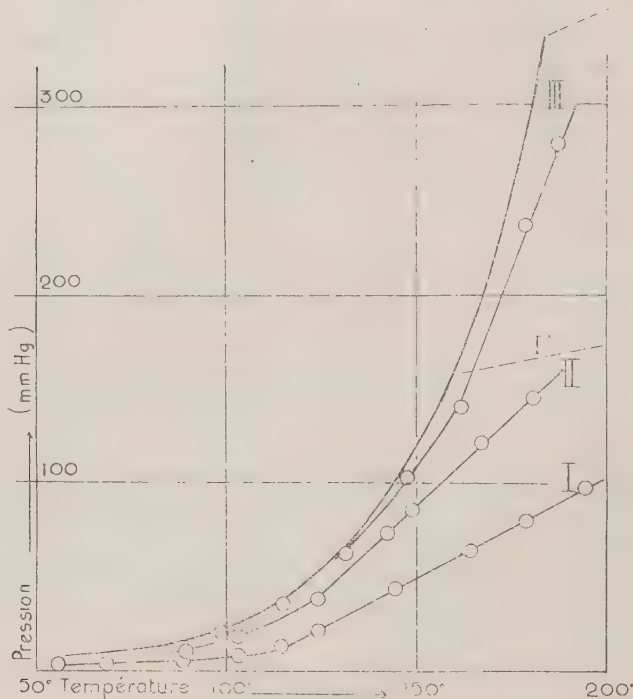


Fig. 5.

s'en écarte. Elle comporte toujours une branche droite *b c* faisant avec l'axe des températures un angle plus grand que la branche BC de la courbe théorique.

Il eût été intéressant de voir comment *b c* et BC se raccordent. La détermination expérimentale du point de rencontre n'a pas été possible parce que la décomposition thermique commence bien avant que la température correspondant au raccordement ne soit atteinte. L'extrapolation donne pour cette température une valeur toujours supérieure à 230° d'après nos essais. Voici par exemple (fig. 5, tableau 4) trois courbes obtenues avec des quantités de

TABLEAU 4.

*Tension de vapeur saturante du naphthalène en présence
de ponce nickelée.*

I.		II.		III.	
(0,75 MG. DE C ¹⁰ H ⁸ PAR CM ³ , courbe I).		(1,5 MG. DE C ¹⁰ H ⁸ PAR CM ³ , courbe II).		(2,54 MG. DE C ¹⁰ H ⁸ PAR CM ³ , courbe III).	
Température (t).	Pression.	Température (t).	Pression.	Température (t).	Pression.
degrés.	mm.Hg.	degrés.	mm.Hg.	degrés.	mm.Hg.
57,0	2,5	90,0	16	100	15
69,0	3,0	104,0	18	116	36
80,0	4,5	110,0	23	123	46
90,0	6,0	122,0	35	132	63
98,0	8,0	125,0	38	134	66
104,0	10,0	143,0	70	149	103
109,0	12,0	150,0	86	151	113
115,0	13,0	163,0	109	162	140
125,0	22,0	167,0	120	167	171
131,0	29,0	176,0	134	179	237
139,0	36,0	181,5	147	185	265
146,0	45,0			188	280
155,0	54,0				
165,5	63,0				
174,0	75,0				
180,0	80,0				
182,0	83,0				
189,0	91,0				
195,0	97,0				

naphthalène variables : la première correspond à un essai portant sur 0,75 mg. de naphthalène par cm³ de volume libre, la seconde et la troisième à des essais portant respectivement sur 1,5 et 2,54 mg. de naphthalène par cm³.

L'extrapolation donne pour les températures correspondant au point de rencontre de la branche *bc* (fig. 4) avec la droite théorique *BC* les valeurs respectives : 300°, 350° et 250°, toutes au-dessus de la température de décomposition du naphthalène dans nos conditions d'expérience. La position du point *b* est mal définie, car *bc* se confond généralement avec la tangente à la courbe *a b*.

L'influence de la température de réduction de l'oxyde de nickel sur ce phénomène est pratiquement nulle, au moins pour les

températures comprises entre 300° et 500°; il en est de même pour la durée de réduction.

Il semble difficile d'admettre la formation d'une solution solide pour expliquer l'abaissement des tensions de vapeur; deux hypothèses restent alors à envisager :

1° Formation d'un composé d'addition entre le catalyseur et le naphthalène;

2° Fixation physique du naphthalène sur le catalyseur (adsorption).

1° Formation d'un composé d'addition.

Dans ce cas la pression mesurée est non la tension de vapeur du naphthalène, mais la pression de dissociation du composé d'addition. Il faut admettre qu'il existe un équilibre entre le composé et ses produits de dissociation :



Le système est univariant et on doit obtenir, en fonction de la température, une courbe des pressions bien définie. Il ne peut se présenter de brisure dans cette courbe tant que tout le composé n'est pas dissocié. Lorsque c'est le cas, une seule phase subsiste et la courbe des pressions rejoint nécessairement la droite B C. L'allure de la courbe obtenue serait analogue à celle de la courbe des tensions de vapeur, elle se placerait au-dessous de celle-là.

En fait la courbe a une autre allure. Comme nous l'avons montré, elle comporte une partie droite qui est moins inclinée sur l'axe des températures que la droite partant de *b* et calculée suivant la loi de Gay-Lussac (*bc'*); l'écart entre *bc* et *bc'* correspond au naphthalène qui rentre dans la phase gazeuse. La quantité de naphthalène ainsi libérée paraît donc proportionnelle à l'élévation de température, ce qui n'est pas compatible avec la dissociation d'un composé d'addition.

En tout cas, s'il y a composé d'addition, les doubles liaisons du naphthalène ne semblent pas intervenir. Ceci est démontré par le fait suivant :

L'Heptane normal, corps saturé, présente aussi le phénomène de fixation sur le catalyseur. Deux essais ont été faits (tableau 5, fig. 6), portant l'un sur 1,18 mg de naphthalène par cm³

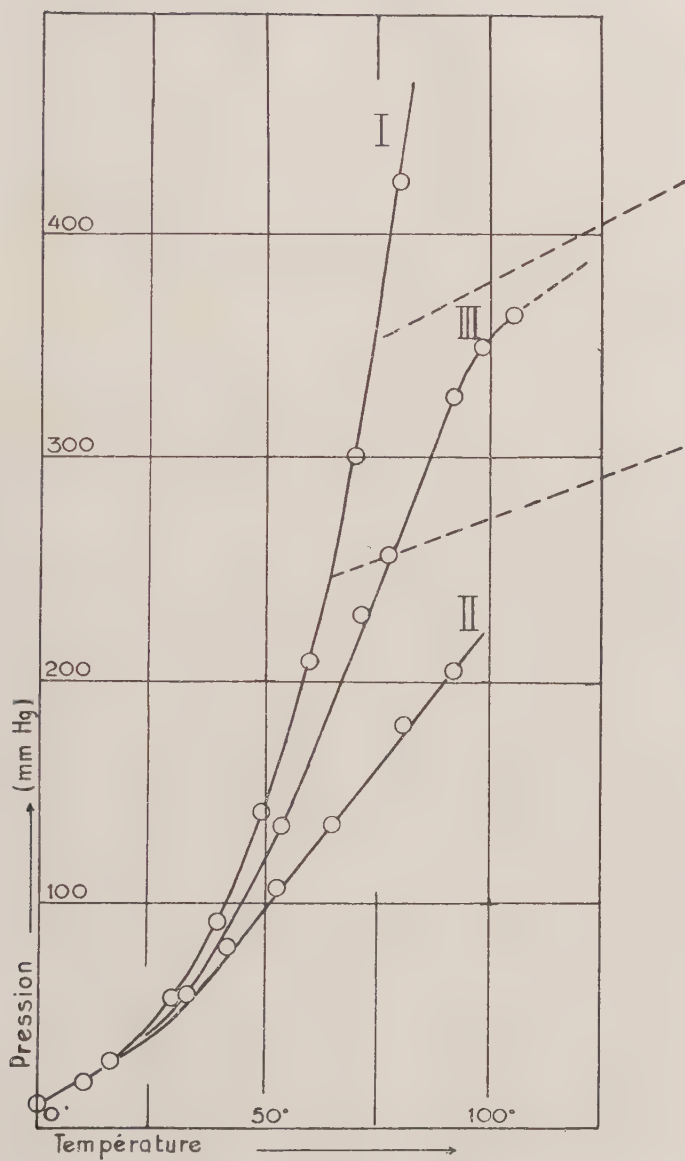


Fig. 6.

de volume (courbe II), l'autre sur 1,63 mg par cm³ (courbe III). La courbe I est la courbe normale des tensions de vapeur de l'heptane. Les deux courbes obtenues en présence de nickel ont une allure analogue à celle des courbes relatives au naphthalène. Il y a cependant une différence : le point d'intersection de la courbe théorique et de la branche droite de la courbe expérimentale paraît accessible ; l'extrapolation donne pour les deux courbes expérimentales de la figure 5 les températures de 103° et 126°. Pratiquement la courbe expérimentale se raccorde à la droite des gaz par une courbure (courbe II)*.

TABEAU 5.

*Tension de vapeur saturante de l'heptane normal
en présence de ponce nickelée.*

I.		II.		III.	
TENSION DE VAPEUR DU CORPS PUR (Smyth et Engel, courbe I).		(1,18 MG. D'HEPTANE PAR CM ³ , courbe II).		(1,63 MG. D'HEPTANE PAR CM ³ , courbe III).	
Température (t).	Pression.	Température (t).	Pression.	Température (t).	Pression.
degrés.	mmHg.	degrés.	mmHg.	degrés.	mmHg.
22,7	41,4	38,5	60	16	30
30,0	58,2	43,0	87	42	81
38,4	86,0	53,0	107	53	136
50,0	141,0	65,0	135	72	231
51,2	150,0	75,0	161	74	238
61,2	220,0	81,0	181	78	258
69,5	297,8	90,0	199	80	263
70,0	301,4	92,0	205	82	266
79,5	419,7			90	328
98,4	760,0			92	328
				98	351
				106	366

2° Absorption.

(Fixation physique du naphthalène sur le catalyseur.)

Cette façon de voir s'accorde avec le fait que la fixation du carbure sur le catalyseur n'obéit pas à la loi des proportions définies. Reprenons une des courbes de tension de vapeur (fig. 4) ;

(*) Cette partie de la courbe est d'ailleurs assez difficile à établir avec notre dispositif à cause des pertes inévitables au voisinage de la température d'ébullition.

la quantité de naphthalène retenue par le catalyseur à une température déterminée peut être déduite de la différence h des ordonnées entre la courbe calculée et la courbe expérimentale. Nous avons fait le calcul pour la température de 200° sur des courbes obtenues avec des quantités de naphthalène croissantes en présence d'une quantité de catalyseur toujours la même.

La quantité q de naphthalène retenue est donnée par la relation :

$$b = h \times v \times \frac{128 \times 273}{760 \times 22,4 \times 473} = h \times v \times 0,00434$$

dans laquelle q est exprimé en mg., h en mm. Hg et v en cm^3 .

On constate que la quantité de naphthalène retenue à 200° est sensiblement proportionnelle à la concentration, tout au moins pour les concentrations supérieures à 1 mg. par cm^3 (tableau 6). Tout se passe donc comme si la quantité de naphthalène mise en œuvre se partageait en deux parties, celle qui est gazeuse et celle qui est fixée sur le catalyseur; le rapport des deux est sensiblement constant quand la concentration varie, autrement dit le pourcentage de naphthalène retenu à une température donnée est pratiquement constant^(*). Ce fait va à l'encontre de l'hypothèse d'une combinaison chimique, il appuie celle de la fixation sur le catalyseur par un mécanisme autre que les liaisons chimiques ordinaires.

TABLEAU 6.

N° D'ORDRE.	NAPHTA- LÈNE.	VOLUME.	CONCEN- TRATION.	NAPHTA- LÈNE RETENU à 200° .	NAPHTA LÈNE RETENU.
	mg.	cm^3 .	mg./ cm^3 .	mg.	p. 100.
1	105,0	162,0	0,65	45,7	43,1
2	158,5	175,0	0,90	38,0	24,0
3	152,2	159,5	0,95	45,0	29,6
4	155,5	161,0	0,97	50,0	32,0
5	158,5	161,0	0,985	49,3	31,0
6	158,6	159,0	1,0	50,0	31,4
7	155,4	155,5	1,0	48,8	31,4
8	152,8	150,0	1,0	46,8	30,8
9	219,0	200,0	1,14	68,3	31,2
10	300,0	200,0	1,5	92,0	30,5
11	302,0	158,6	1,9	129,4	42,7
12	473,0	186,0	2,7	161,0	34,0

(*) Dans la préparation du catalyseur nous nous sommes appliqués à obtenir, autant que possible, toujours la même activité, ce qui a certainement contribué à la constance de ce rapport. Il est très probable qu'un catalyseur préparé autrement aurait fixé le naphthalène dans une proportion différente.

Cette fixation du naphthalène sur le catalyseur doit donc être rangée parmi les phénomènes d'adsorption. Aucune explication vraiment satisfaisante de ces phénomènes n'a encore été donnée jusqu'à ce jour, l'hypothèse la plus généralement admise revient à les ramener à une réaction de surface; les couches internes de l'adsorbant n'étant pas atteintes, il ne saurait être question d'appliquer à ce genre de réactions les lois quantitatives de la Chimie.

Il reste à voir s'il y a une relation entre l'action du catalyseur sur le naphthalène et l'activité d'hydrogénation.

Cette action n'est pas favorable d'après les quelques essais d'hydrogénation (*) que nous avons pu effectuer en présence de catalyseurs un peu différents. Voici, pris dans la série donnée plus haut (tableau 6), deux essais qui, après mesure des tensions de vapeur, ont servi à l'hydrogénation à 140° et pour lesquels les courbes d'absorption de l'hydrogène ont été établies.

Etant donné qu'il est difficile de préciser une vitesse de réaction dans ce cas, nous avons comparé les quantités d'hydrogène fixées entre les temps 2 minutes et 5 minutes (tableau 7).

TABLEAU 7.

NAPHTALÈNE	VOLUME.	NAPHTALÈNE RETENU À 200°.	P. 100 de NAPHTALÈNE retenu à 200°.	HYDROGÈNE FIXÉ entre les temps 2 min. et 5 min. (at. g. par mol. gr. de naphthalène)
mg.	cm.	(mg.)	p. 100.	
158,2	159,5	45	30	0,33
152	167	46	43	0,106

Ce qui distingue le second essai du premier c'est la proportion plus forte de naphthalène fixé à 200°; c'est donc bien le catalyseur qui retient le plus de naphthalène qui semble être le moins actif.

Ceci est en quelque sorte une confirmation de la façon de voir de Kruyt (29) qui admet que l'adsorption des substances réagissantes n'entraîne probablement pas une catalyse positive, mais réagit plutôt comme ralentisseur, car il enlève aux substances leur mobilité. Ce n'est qu'avec une orientation favorable des molécules qu'une catalyse positive est possible.

(*) L'étude du catalyseur n'étant pas le but de ce travail, nous n'avons pas plus approfondi ce point particulier; nous nous proposons d'y revenir.

II

HYDROGÉNATION DU NAPHTALÈNE.

I

Essais à température élevée et détermination du domaine de stabilité, sous la pression d'expérience, du naphthalène et de ses hydrures.

Nous avons commencé l'étude de l'hydrogénation du naphthalène par une série d'essais effectués à des températures supérieures à 180° afin d'opérer dans des conditions analogues à celles de travaux antérieurs. Le mode opératoire suivant a été adopté :

Dans le tube à réaction la substance à hydrogéner et l'hydrogène sont mis en présence du catalyseur à froid, chacun d'eux en quantité connue, puis la température est élevée très lentement, par intervalles de 10° environ. Les observations sont faites à partir de 160° .

A une température donnée, si aucune réaction ne se passe, il s'établit une pression d'équilibre; pression de gaz si on est en système homogène, tension de vapeur si l'on est en système diphasé.

S'il y a hydrogénation il y a diminution de pression, il y a au contraire augmentation de pression si la tétraline, ou la décaline, se déshydrogène.

Au cours de ces essais nous avons observé dans tous les cas une augmentation de pression anormale, nette au-dessus de 220° ; les gaz ont été analysés après refroidissement, nous y avons trouvé dans les cas de nickels trop peu réduits, une forte proportion d'anhydride carbonique, et dans les autres une teneur en méthane ayant atteint 88 p. 100.

Voici seulement le résultat global d'une partie de ces essais et les courbes de pression en fonction de la température pour deux cas qui nous paraissent typiques (tableau 8 et fig. 7 et 8).

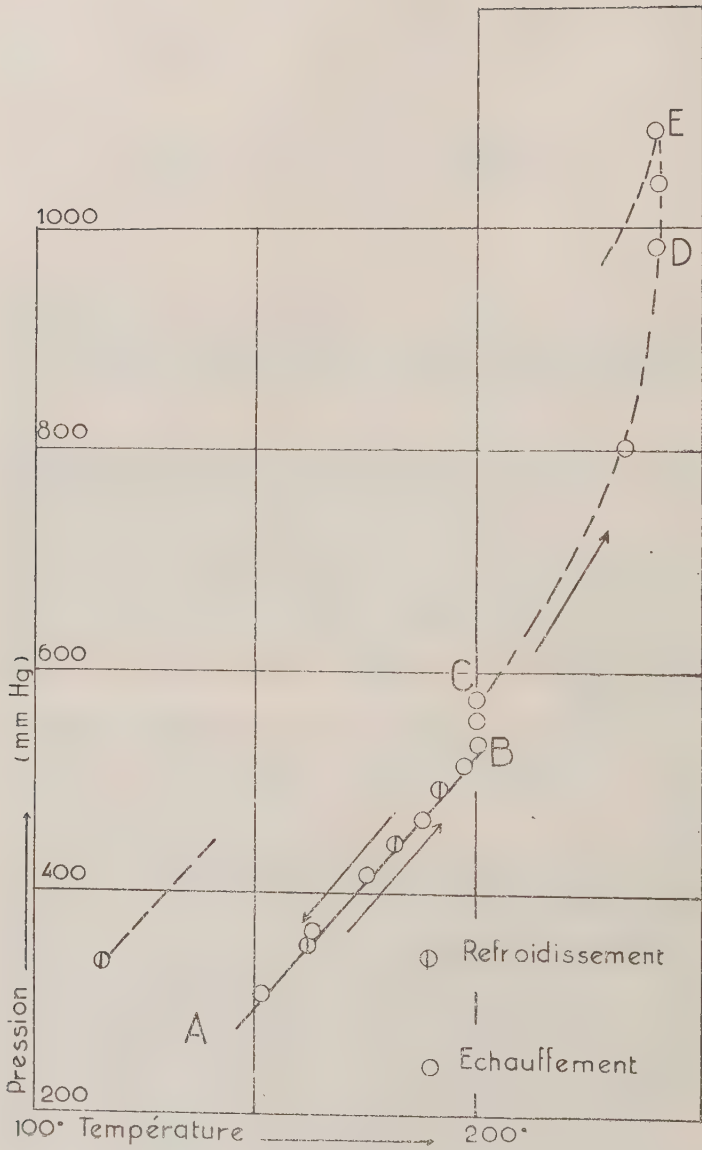


Fig. 7.

TABLEAU 8.

ESSAI.	CARBURE		HYDROGÈNE ml. g. par 100 g. de carbure.	POURCE NICHELÉE.	TEMPÉRA- TURE ATTEINTE.	OBSERVATIONS.
	N	T				
	mg.	mg.		gr.	degres.	
1	310	.	1.3	57	300	Pression finale supérieure à la pression initiale.
2	416	.	1.46	83	340	<i>Idem.</i>
3	149	.	4	80	330	Gaz à 75 p. 100 de CO ² .
4	169	.	48.7	82	350	Décomposition vers 250°, gaz à 88 p. 100 de CO ² .
5	289	.	4	82	350	Décomposition, gaz à 17 p. 100 de CO° et 80 p. 100 de CH ⁴ .
6	"	224	1	85	170	Pas de décomposition.
7	"	470	3.15	84	231	Décomposition à 230° gaz à 5 p. 100 de CO ² et 90 p. 100 de CH ⁴ .

Les quatre premiers essais ont été effectués avec des catalyseurs réduits à 390°. Pour les autres nous avons adopté la température de 350° afin de diminuer leur teneur en oxygène.

Les diagrammes 7 et 8 sont relatifs aux essais 5 et 7, ils mettent bien en évidence la décomposition thermique, et montrent en particulier qu'un nouveau chauffage produit une nouvelle décomposition. Le diagramme 7 se rapporte au chauffage du naphthalène en présence de la quantité d'hydrogène juste nécessaire pour le transformer en tétraline; au-dessous de 200° (branche A. B.) on obtient une seule et même courbe des pressions par élévation et abaissement de la température; à 200° il se produit une décomposition lente (branche B. C.), à 240° par contre (branche D. E.) la vitesse de décomposition est telle qu'en quatre heures la pression a augmenté de 96 mm. Hg. ce qui correspond à la formation d'environ 12 cm³ de gaz (méthane surtout, et hydrogène).

Le diagramme 8 se rapporte à la tétraline, la décomposition est plus rapide encore que dans le cas du naphthalène.

Si cette décomposition n'a pas encore été signalée, cela tient sans doute à ce qu'elle est assez faible à 200° pour que par simple passage du carbure sur le catalyseur elle passe inaperçue; la durée de contact avec le catalyseur est relativement faible. Il en est tout autrement avec notre mode de travail où les substances séjournent beaucoup plus longtemps en contact avec le nickel.

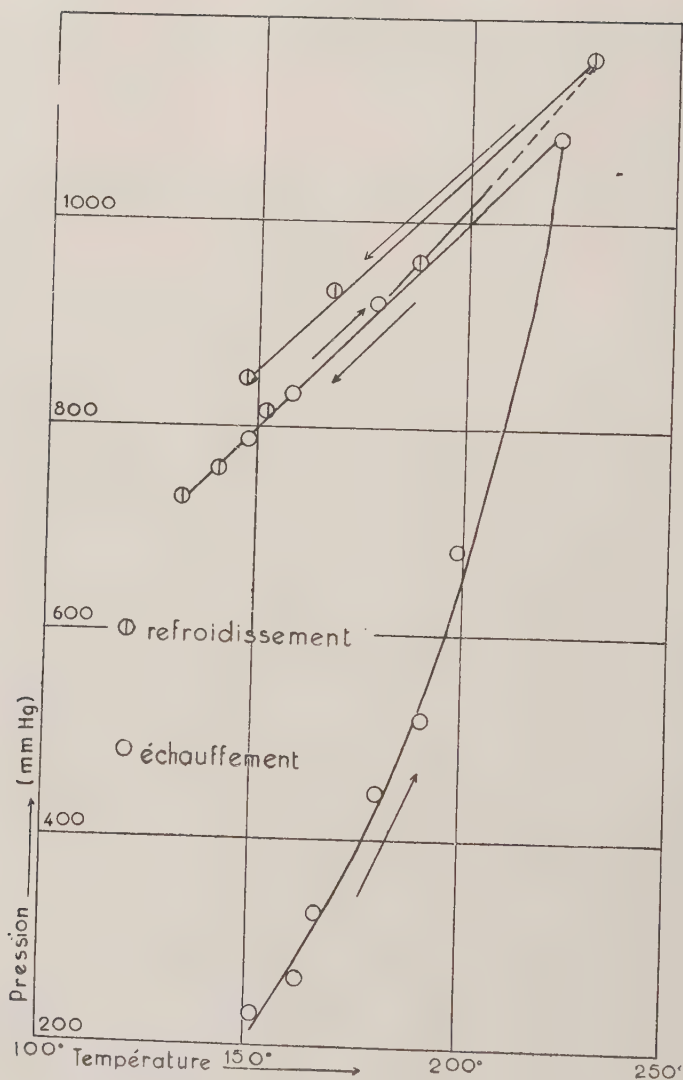


Fig. 8.

Il était donc nécessaire de déterminer la température à laquelle les réactions de décomposition deviennent perceptibles; dans ce but nous avons opéré comme suit :

Les trois hydrocarbures ont été chauffés séparément, en présence de nickel obtenu par une réduction poussée, à des températures de plus en plus élevées en commençant à 160°; on a dosé seulement le méthane dans les gaz après le refroidissement (il ne se produit pratiquement pas d'anhydride carbonique avec un catalyseur réduit longuement à 350°).

Les résultats sont résumés dans le tableau 9. Le naphthalène et la tétraline ne subissent aucune décomposition sensible au-dessous de 200°. La décaline au contraire subit une décomposition non négligeable; il y a dissociation de la substance avec formation de carbone qui se dépose sur le catalyseur et le paralyse.

TABLEAU 9.

NATURE DU PRODUIT.	QUANTITÉ.	DURÉE de	TEMPÉRA- TURE	TENEUR DU GAZ en méthane (vol. p. 100).
		CHAUFFAGE.	ATTEINTE.	
	mg.		degrés.	
Naphtalène.....	155	20 heures.	190	0.0
Idem.....	153	15 —	210	1
Tétraline.....	150	20 —	190	2
Idem.....	172	32 —	210	4
Décaline.....	238	18 —	180	4
Idem.....	200	6 —	200	6
Idem.....	240	5 jours.	220	18
Idem.....	240	3 —	"	11
Idem.....	210	5 —	"	23
Idem.....	235	4 —	180	10

Les nombres de ce tableau montrent qu'au-dessus de 180° la tétraline et la décaline se décomposent. La température de travail la plus élevée possible en présence du nickel que nous utilisons est donc 180°. La température la plus basse permettant l'hydrogénation de la tétraline est 160° d'après les auteurs des travaux antérieurs. Le domaine de travail aurait donc été singulièrement réduit si ce point de vue avait été exact. Il n'en est rien, car nous avons pu constater au cours même de ces essais que le naphthalène et la tétraline s'hydrogènent bien au-dessous de 160°, l'hydrogénation peut même être réalisée à la température ordinaire. Ceci explique pourquoi il est impossible de déterminer le volume du

tube laboratoire garni de naphthalène ou de tétraline par application de la loi de Mariotte en le remplissant avec de l'hydrogène. Pendant la durée du remplissage du tube une partie de l'hydrogène est fixée; on obtient donc pour le volume des valeurs trop grandes.

En résumé le domaine pratique de l'étude de l'hydrogénation du naphthalène, en se plaçant dans des conditions de pressions partielles faibles, comme c'est le cas de notre travail, s'étend de la température ordinaire à 180°.

II

Hydrogénation du naphthalène et de la tétraline entre 20° et 180°.

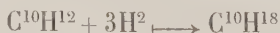
D'après les travaux antérieurs cités, l'hydrogénation du naphthalène entre 170 et 200° conduit à la tétraline à 200°, à la décaline à 175° avec, dans ce cas, formation de tétraline comme produit intermédiaire. Comme rien n'a été fait au-dessous de cette température nous avons essayé de déterminer les réactions qui se produisent en présence de nickel, entre les températures de 180° et 20°.

Dans ce but nous avons hydrogéné dans des conditions aussi identiques que possible le naphthalène et la tétraline et comparé les vitesses d'hydrogénation. Les produits obtenus ont été identifiés soit par dosage du naphthalène résiduel, soit par mesure de l'indice de réfraction.

Deux réactions d'hydrogénation du naphthalène peuvent être envisagées :



La seconde seule pourra être observée si la vitesse d'hydrogénation de la tétraline :



est supérieure à celle du naphthalène en tétraline.

Une première série d'essais a été faite pour étudier avec quelque exactitude l'allure de l'hydrogénation du naphthalène et de la tétraline aux différentes températures; les indications sur la

nature des réactions qui interviennent sont données par l'étude des vitesses relatives d'hydrogénation.

Pour cette série d'essais les différents catalyseurs ont été préparés successivement à partir d'un même oxyde, de façon aussi identique que possible; les essais ont été faits à 20°, 85°, 150° et 200°.

Température de 20°.

Comme il a été dit au chapitre « Technique » (p. 18), nous avons exposé sous une atmosphère d'hydrogène, en présence de ponce nickelée, des surfaces libres égales de naphthalène et de tétraline et mesuré dans les deux cas la variation de la pression en fonction du temps (dp/dt). Le tableau suivant (10) et la figure (9) se rapportent à un essai :

TABLEAU 10.

NAPHTALÈNE.			TÉTALINE.		
TEMPS.	PRESSIION.	dp/dt .	TEMPS.	PRESSIION.	dp/dt .
	mm. Hg.			mm. Hg.	
0 jour	746	2	0 jour	742	3
6 jours	734	2	6 jours	723	3
11 jours	727	2,6	11 jours	712	0,5
17 jours	"	"	17 jours	704	"
25 jours	713	"	25 jours	686	2,25
27 jours	710	1,5	27 jours	681	2,5
37 jours	700	1	37 jours	660	2,1
49 jours	685	1,25	49 jours	636	2.

nombre moyen pour dp/dt (mmHg) : 1,48 pour le naphthalène et 2,19 pour la tétraline. La vitesse de l'hydrogénation est sensiblement constante.

Deux autres essais ont donné comme valeur moyenne pour dp/dt 1,15 et 1,17 pour le naphthalène et 1,6 et 1,32 pour la tétraline.

D'après ces nombres, dans les conditions d'expériences précises, l'hydrogénation du naphthalène conduit directement à la décaline; la formation de tétraline comme produit intermédiaire n'est pas observée.

Nous sommes dans des conditions un peu particulières ; la substance arrive sur le catalyseur avec une vitesse qui est au maximum égale à la vitesse d'évaporation; or celle-ci est fonction de la chaleur d'évaporation. Nous n'avons pas trouvé de données sur les chaleurs d'évaporation du naphthalène et de la tétraline.

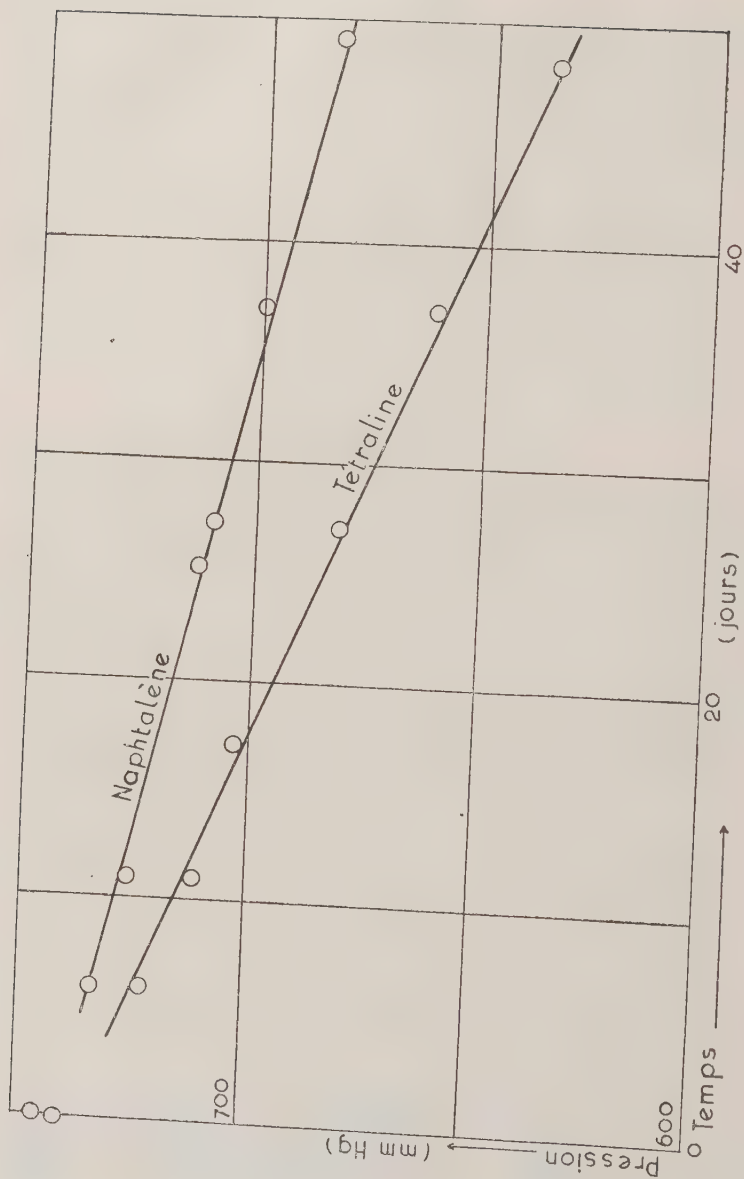


Fig. 9.

mais elles sont certainement très voisines; en effet d'après la règle de Trouton elles sont entre elles comme les températures absolues d'ébullition. On aurait donc comme rapport de ces chaleurs :

$$\frac{218 + 273}{206 + 273} = \frac{491}{479}.$$

Il est extrêmement peu probable que ce soient ces chaleurs d'évaporation qui déterminent les réactions observées, car aux températures supérieures à la température ordinaire leur ordre relatif n'est pas modifié et c'est justement le corps qui se vaporise le moins vite qui fixe l'hydrogène avec la vitesse la plus grande. La concentration théorique de la vapeur de carbure est déterminée par la tension de vapeur à la température considérée; celle-ci, si elle pouvait s'établir, serait constante et très faible à la température ordinaire. En fait la substance est immédiatement fixée sur le catalyseur où elle s'hydrogène. La concentration dans la phase gazeuse du carbure à hydrogéner doit donc rester inférieure à une certaine valeur qui dépend de la vitesse d'hydrogénation et, si on ne peut dire que cette concentration est constante, on peut au moins admettre qu'elle oscille entre la limite supérieure et une limite inférieure déterminée par la vitesse d'évaporation du carbure.

La concentration de l'hydrogène, au contraire, diminue de façon continue et cependant la vitesse de fixation de ce corps est pratiquement constante, même après disparition de 50 p. 100 de la quantité mise en œuvre.

Apparemment la vitesse d'hydrogénation est donc indépendante de la concentration de l'hydrogène, ce qui serait contraire à ce qui est généralement admis; cela ne peut s'expliquer que par la constance relative de la concentration de la vapeur du carbure par rapport à celle de l'hydrogène; cette concentration doit donc être très petite par rapport à celle de l'hydrogène.

Température 85°.

NAPHTALÈNE.

A cette température le naphthalène fixe rapidement deux mol. g. d'hydrogène par mol. g. La réaction devient ensuite beaucoup plus lente. Voici les nombres relatifs à un essai.

Naphtalène utilisé : 282,5 mg.

Quantités d'hydrogène ajoutées successivement (at. g. par mol. de naphtalène) :

- 1^{re} addition : 4 (formation de tétraline).
 2^e — 3,04, soit 7,04 au total (formation de décaline.)
 3^e — 2,96, soit 10 — — —

Le tableau 11 et les courbes I et II (fig. 10) traduisent les résultats. La courbe I est relative à l'absorption de la première quantité d'hydrogène (formation de tétraline), la courbe II correspond à l'absorption de l'hydrogène ajouté ultérieurement.

TABLEAU 11.

1 ^{re} ADDITION D'HYDROGÈNE. (4 AT. G.)			2 ^e ADDITION D'HYDROGÈNE (3,04 AT. G., 7,04 AT. TOTAL.)		
TEMPS.	PRESSION.	dp/dt.	TEMPS.	PRESSION.	dp/dt.
	mm. Hg.			mm. Hg.	
0 heure	272,5	20	0 heure	358,5	"
0 heure 20.....	50,1	"	0 heure 18.....	318	2,2
0 heure 40.....	31,5	5	1 heure 07.....	231,7	1,75
1 heure 20.....	29	1,4	1 heure 55.....	174,5	1,16
2 heures 10.....	28,7	0,0075	4 heures 10.....	90,2	0,62
2 heures 50.....	28,8	0,006	4 heures 45.....	81	0,3
			5 heures 10.....	76	0,17

TÉTRALINE.

Tétraline utilisée : 274 mg.

Hydrogène ajouté (at. g. par mol. g. de tétraline) : 3,64.

La courbe III (fig. 10) et le tableau 12 traduisent l'allure de l'hydrogénation.

L'hydrogénation de la tétraline et celle du naphtalène sur lequel deux mol. d'hydrogène ont déjà été fixées ont la même allure. Les courbes correspondantes sont même, dans le cas considéré, pratiquement confondues; ce fait montre que deux réactions se succèdent :

- 1° Formation de tétraline à partir du naphtalène;
- 2° Formation de décaline à partir de la tétraline.

Tant que du naphtalène subsiste la tétraline seule se forme; l'hydrogénation en décaline ne se produit qu'après la dispari-

tion du naphthalène. Il s'agit donc d'une hydrogénation *sélective*.

Nous décrirons plus loin quelques essais confirmant cette façon de voir.

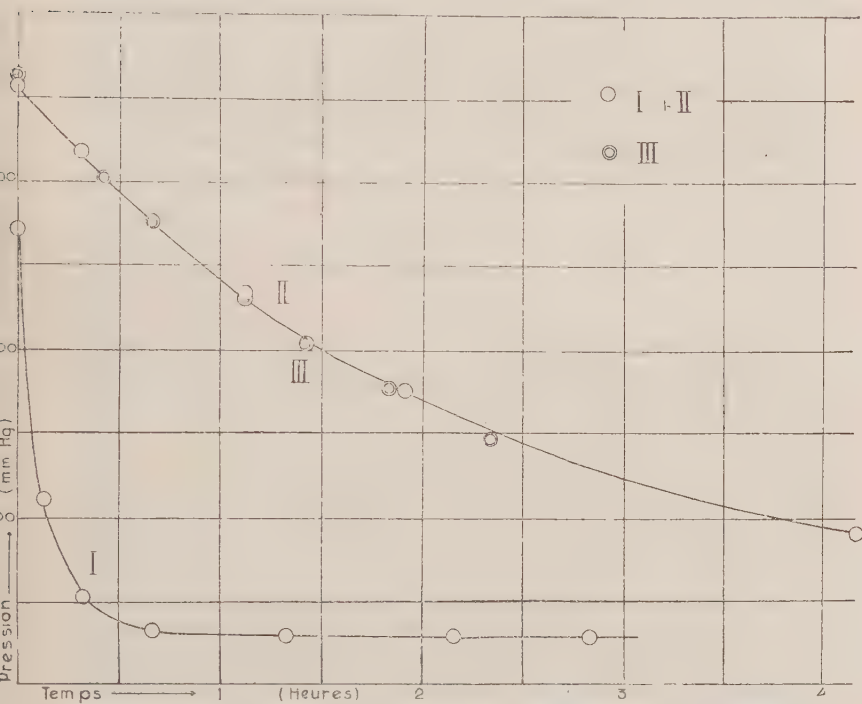


Fig. 10.

TABLEAU 12.

TEMPS.	PRESSION.	dp/dt .
	mm. Hg.	—
0 heure.....	361,3	"
0 heure 25.....	302	2,36
0 heure 40.....	275,6	1,8
1 heure 07.....	229	1,72
1 heure 25.....	203,5	1,44
1 heure 50.....	177	1
2 heures 20.....	146	1
5 heures 40.....	80,6	0,33

REMARQUE. — Les courbes obtenues à 85° diffèrent notablement des droites obtenues à la température ordinaire (fig. 9, p. 44). Or ce qui a changé c'est la concentration de l'hydrogène par rapport à celle du naphthalène : la première a diminué et la seconde a augmenté. La concentration du naphthalène ne peut plus être considérée comme constante à côté de celle de l'hydrogène, comme à la température ordinaire. Il est donc logique d'admettre que la variation de la concentration de l'hydrogène entraîne une variation de la vitesse d'hydrogénation, ce que l'on constate effectivement.

Température 150°.

NAPHTALÈNE.

Naphtalène utilisé : 237,5 mg.

Quantités d'hydrogène ajoutées successivement (at. g. par mol. de naphthalène) :

1 ^{re} addition	2,03		
2 ^e	—	1,91	soit au total 3,94
3 ^e	—	1,71	— 5,65
4 ^e	—	1,98	— 7,53
5 ^e	—	1,62	— 9,15

Le tableau 13 et les courbes I, II et III (fig. 11) traduisent l'allure de l'absorption. Jusqu'à une quantité d'hydrogène égale à 2 mol. g. par mol. de naphthalène les courbes d'absorption sont très incurvées et indiquent l'établissement rapide d'une pression d'équilibre; elles changent ensuite d'allure, l'hydrogénation devient plus lente comme à 85°.

TÉTRALINE.

Tétraline utilisée : 254 mg.

Quantités d'hydrogène ajoutées successivement (at. gr. par mol. g. de tétraline) :

1 ^{re} addition	1,94		
2 ^e	—	1,41	soit au total 3,35
3 ^e	—	1,76	— 5,10
4 ^e	—	1,72	— 6,827 ou 10,827 at. g. par rapport au naphthalène correspondant.

Les courbes d'absorption sont très aplaties; la vitesse d'hydrogénation est très faible, même avec des pressions d'hydrogène assez élevées, comme on peut s'en rendre compte (fig. 11, courbes IV, V et VI, tableau 14).

TABLEAU 13.

Absorption de l'hydrogène par le naphthalène en fonction du temps.

1 ^{re} ADD. D'HYDROGÈNE. (2,03 AT. G.)			2 ^e ADD. D'HYDROGÈNE. (1,91 AT. G.)			3 ^e ADD. D'HYDROGÈNE. (1,71 AT. G.)		
Temps en minutes.	Pression en mmHg.	dp/dt.	Temps en minutes.	Pression en mmHg.	dp/dt.	Temps en minutes.	Pression en mmHg.	dp/dt.
4.....	320	"	0.....	398	"	0.....	411	"
6.....	266	28,0	3.....	336	21,0	5.....	332	16,00
11.....	210	11,0	7.....	261	19,0	10.....	294	7,50
15.....	186	8,0	12.....	209	10,0	15.....	279	3,00
20.....	175	2,0	17.....	199	2,0	20.....	271	1,60
27.....	160	2,0	23.....	180	3,0	25.....	264	1,40
31.....	152	2,0	27.....	179	0,5	30.....	260	0,70
36.....	144	1,6	32.....	174	0,5	36.....	257	0,50
41.....	140	1,0	37.....	172	0,4	105.....	226	0,45
48.....	139	0,2	42.....	"	"	160.....	214	0,22
58.....	"	"	80.....	"	"			
83.....	"	"						

TABLEAU 14.

Absorption de l'hydrogène par la tétraline en fonction du temps.

1 ^{re} ADD. D'HYDROGÈNE. (1,94 AT. G.)			2 ^e ADD. D'HYDROGÈNE. (1,41 AT. G.)			3 ^e ADD. D'HYDROGÈNE. (1,76 AT. G.)		
Temps en minutes.	Pression en mmHg.	dp/dt.	Temps en minutes.	Pression en mmHg.	dp/dt.	Temps en minutes.	Pression en mmHg.	dp/dt.
0.....	397	"	0.....	571	"	0.....	530	"
7.....	382	2,00	10.....	539	3,1	50.....	482	0,95
13.....	375	1,25	23.....	509	2,1	100.....	440	0,50
17.....	368	1,10	55.....	449	2,0	137.....	421	0,50
22.....	361	1,10	90.....	415	0,9	235.....	381	0,40
28.....	358	0,50	120.....	395	0,6	335.....	362	0,15
32.....	355	0,60	150.....	375	0,6			
47.....	345	0,60	180.....	358	0,6			
64.....	337	0,50						
101.....	320	0,46						
175.....	289	0,42						

Le naphthalène s'hydrogène donc beaucoup plus vite que la tétraline ; les trois carbures : naphthalène, tétraline et décaline peuvent

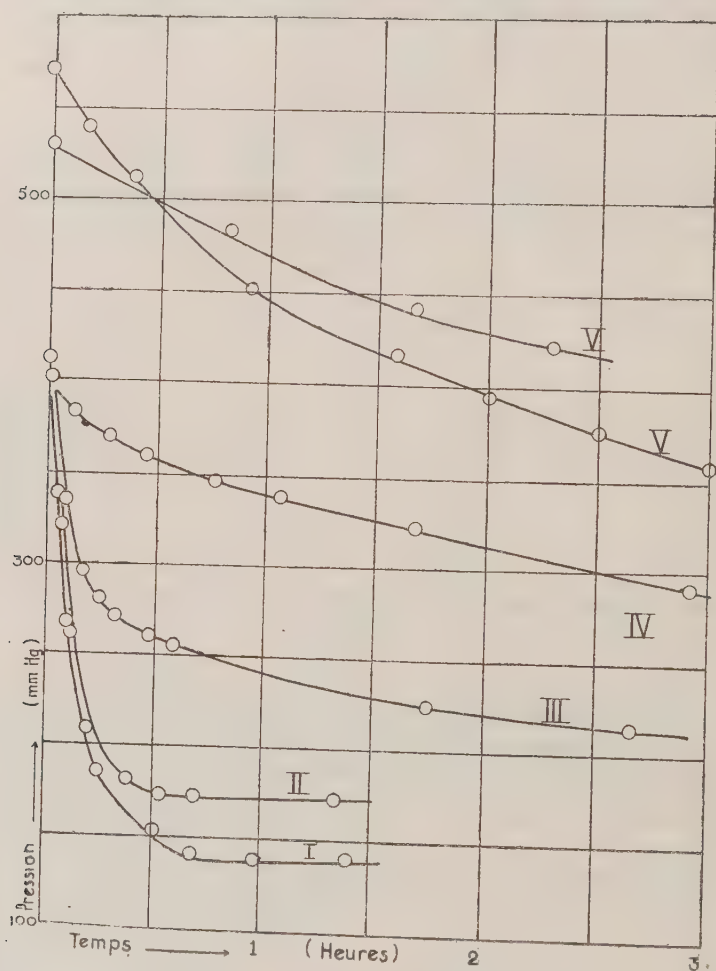


Fig. 11.

coexister et, comme à 85°, l'hydrogénation se poursuit jusqu'à la décaline.

La décaline obtenue est un mélange des formes *cis* et *trans*; son indice de réfraction est en effet 1,4782. Cet indice correspond à une teneur en produit « *cis* » de 64 p. 100.

Température 200°.

NAPHTALÈNE.

Naphtalène utilisé : 139,5 mg.

Quantités successives d'hydrogène ajoutées (at. g. par mol. g. de naphtalène) :

1 ^{re} addition	2,815		
2 ^e —	2,95	soit au total	5,77
3 ^e —	2,81	—	8,58
4 ^e —	2,93	—	11,51

Les résultats numériques sont donnés dans le tableau 15. Comme à 85 et 150° l'hydrogénation est rapide pour les deux premières quantités d'hydrogène ajoutées, elle devient excessivement lente ensuite. L'hydrogénation a pu être poussée jusqu'à la décaline; ce fait contredit l'opinion des auteurs précédemment cités (p. 11, 12) d'après laquelle, pour atteindre la décaline, il serait nécessaire de maintenir la température au-dessous de 175°.

TÉTRALINE.

Tétraline utilisée : 416 mg.

Quantités d'hydrogène ajoutées successivement (at. g. par mol. g. de tétraline) :

1 ^{re} addition	1,01		
2 ^e —	1,088	soit au total	2,1
3 ^e —	1,15	—	3,25

L'allure de l'hydrogénation est tout à fait analogue à celle observée à 150°; les valeurs numériques sont groupées dans le tableau 16.

Cet essai d'hydrogénation de la tétraline à 200°, comme celui relatif au naphtalène, montre clairement qu'il n'est pas nécessaire de rester au-dessous d'une certaine température pour obtenir de la décaline contrairement à l'opinion de Leroux (3).

TABLEAU 15.

1 ^{re} ADD. D'HYDROGÈNE. (2,815 AT. G.)			2 ^e ADD. D'HYDROGÈNE. (2,95 AT. G.)			3 ^e ADD. D'HYDROGÈNE. (2,81 AT. G.)		
Temps.	Pression en mmHg.	dp/dt.	Temps.	Pression en mmHg.	dp/dt.	Temps.	Pression en mmHg.	dp/dt.
0 heure ..	408	"	0 heure ..	486	"	0 heure ..	1013	"
0 h. 05 m.	366	8,0	0 h. 06 m.	374	18,6	0 h. 12 m.	968	3,75
0 h. 10 m.	320	9,0	0 h. 10 m.	361	3,25	0 h. 27 m.	960	0,53
0 h. 16 m.	296	4,0	0 h. 21 m.	340	1,9	1 h. 30 m.	948	0,2
0 h. 20 m.	290	1,55	0 h. 40 m.	327	0,68	2 h. 55 m.	923	0,2
0 h. 25 m.	280	2,0	1 h. 05 m.	321	0,2			
0 h. 35 m.	262	1,8	2 h. 05 m.	313	0,1			
0 h. 45 m.	253	0,8	3 h. 27 m.	306	0,08			
1 h. 05 m.	249	0,2						
1 h. 30 m.	238	0,2						
2 h. 48 m.	229	"						
3 h. 50 m.	227	0,03						
4 h. 40 m.	226	0,02						

TABLEAU 16.

1 ^{re} ADD. D'HYDROGÈNE. (1,01 AT. G.)			2 ^e ADD. D'HYDROGÈNE. (1,087 AT. G.)			3 ^e ADD. D'HYDROGÈNE. (1,15 AT. G.)		
Temps.	Pression en mmHg.	dp/dt.	Temps.	Pression en mmHg.	dp/dt.	Temps.	Pression en mmHg.	dp/dt.
0 heure ..	792,	"	0 heure ..	900	"	0 heure ..	1124	"
0 h. 05 m.	774,	3,5	0 h. 06 m.	860	6,5	0 h. 12 m.	1113	0,90
0 h. 15 m.	766,	0,9	0 h. 17 m.	859	0,22	0 h. 25 m.	1109	0,16
0 h. 25 m.	765,	0,1	1 h. 13 m.	837	0,35	1 h. 40 m.	1605	0,18
0 h. 45 m.	763,	0,1	3 h. 23 m.	808	0,22	3 heures..	1608	0,09
1 h. 15 m.	759,	0,06	5 h. 13 m.	782	0,21			
1 h. 45 m.	758,	0,03						
2 h. 15 m.	756,5	0,05						
3 h. 45 m.	744,	0,17						
6 h. 25 m.	730,	0,08						

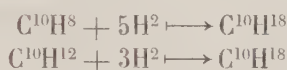
Nous avons voulu vérifier si tout l'hydrogène absorbé était bien combiné; pour cela l'essai a été arrêté brusquement au moment choisi en portant le tube dans une enceinte à -10° . La quantité d'hydrogène absorbée était alors de $74,5 \text{ cm}^3$. La mesure de l'indice de réfraction du produit extrait a donné la valeur

$$n_D^{20} = 1,5166;$$

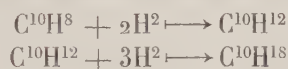
le calcul par la règle des mélanges donne 1,5218. La différence entre l'indice calculé et l'indice trouvé est due à l'hydrogénation partielle de la tétraline pendant l'extraction faite à température relativement basse (100 à 120°), par un courant d'hydrogène. Nous ignorions alors que l'hydrogénation était possible à « basse » température. Plus tard nous avons refait un essai d'hydrogénation partielle de la tétraline, mais en extrayant la substance à 70°, par un courant d'azote sous 15 mm. Hg. Le produit obtenu avait pratiquement l'indice calculé. Voici à titre d'indication les nombres relatifs à cet essai :

Tétraline utilisée	205 mg.
Hydrogène ajouté (at. g. par mol. g.).....	2,5
Indice trouvé.....	$n_D^{20} = 1,5183$
Indice calculé.....	$n_D^{20} = 1,5178$

En résumé, à la température ordinaire le naphthalène s'hydrogène moins vite que la tétraline. On doit donc aboutir directement à la décaline, sans formation intermédiaire de tétraline. Les réactions d'hydrogénation sont :



A 85° et au-dessus le naphthalène s'hydrogène plus vite que la tétraline, les courbes d'hydrogénation des deux carbures ne se ressemblent pas; celles du naphthalène indiquent l'établissement rapide d'un équilibre, celles de la tétraline sont aplaties, il faut attendre au moins 50 heures pour arriver à une pression pratiquement invariable. Les réactions possibles d'hydrogénation sont :



Théoriquement la coexistence des trois carbures est possible; mais le changement d'allure remarquable des courbes d'absorption après fixation de deux mol. d'hydrogène sur le naphthalène permet de penser que l'hydrogénation du naphthalène en tétraline est sélective. C'est dire que, très probablement, la deuxième réaction n'intervient qu'après disparition du naphthalène, au moins dans les limites de sensibilité des mesures.

REMARQUE : On peut théoriquement prévoir par la formule de

Nernst (*) le quel de ces deux carbures, tétraline ou décaline, se forme par hydrogénation du naphthalène.

Nous avons appliqué la formule approchée :

$$\log. K_p = \frac{-Q}{4,57T} + \Sigma_v \cdot 1,75 \log. T + \Sigma_v C$$

parce que les données manquent pour appliquer la formule exacte.

Q est la chaleur de réaction à volume constant.

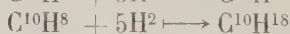
Σ_v , la variation du nombre de molécules accompagnant la réaction.

$\Sigma_v C$, la somme algébrique des « constantes chimiques »; la constante chimique est 1,6 par molécule d'hydrogène et 3 en moyenne pour les autres molécules.

Le corps formé est celui pour lequel K_p a la valeur la plus faible. Ce calcul n'a qu'une valeur approximative. En effet :

- 1° La formule n'est qu'approchée;
- 2° Les constantes chimiques sont incertaines;
- 3° Les valeurs de Q se rapportent à 20° et les chaleurs spécifiques des carbures sont trop mal connues pour qu'on puisse calculer Q pour les températures élevées.

En appliquant la formule aux réactions d'hydrogénation :



on trouve pour le log. de la constante K_p à 20°, en prenant pour Q les valeurs respectives 29100, 44100, 72200, les valeurs :

$$-9,17, -15,5 \text{ et } -24,4$$

et à 180°, en prenant pour Q les même valeurs, faute d'autres données,

$$-1,034, -2,5 \text{ et } -3,66.$$

Par suite, on doit aboutir à la décaline quel que soit le produit de départ : naphthalène ou tétraline, ce qui s'accorde avec les faits.

(*) La formule de Nernst complète le principe de Berthelot en faisant intervenir des termes correctifs pour la température de réaction et la variation de volume.

D'après la série d'essais précédente l'ordre des vitesses relatives d'hydrogénation du naphthalène et de la tétraline change à une température située entre 20° et 80°. Ceci n'est cependant qu'un résultat qualitatif et particulier, parce que la vitesse d'hydrogénation dépend essentiellement du catalyseur. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'avoir des données plus précises sur les vitesses relatives en présence d'un catalyseur déterminé, c'est dans ce but que nous avons fait une deuxième série d'essais.

On sait qu'il est très difficile, sinon impossible, de préparer deux catalyseurs identiques en deux préparations successives (*), car, malgré le grand nombre de travaux publiés sur ce sujet, la question de la catalyse est loin d'être élucidée. Pour préparer deux catalyseurs aussi identiques que possible nous avons opéré de la manière suivante :

La ponce nickelée a été préparée en une seule fois jusqu'à l'oxyde; deux tubes de dimensions assez réduites (40 cm³) en ont été remplis, puis placés dans le même four; la réduction de l'oxyde a été poursuivie simultanément pour les deux tubes par un courant d'hydrogène de même débit. Après refroidissement on introduit du naphthalène dans l'un des tubes, de la tétraline dans l'autre et les deux hydrogénations sont réalisées simultanément dans deux appareils en parallèle (afin de ne pas laisser « vieillir » un des catalyseurs plus que l'autre).

Nous avons admis que dans ces conditions les deux opérations étaient comparables, et opéré de cette manière pour chaque température. Les courbes d'adsorption d'hydrogène ont été établies pour le naphthalène et pour la tétraline aux températures de 60°, 110°, 140° et 180°.

Nous avons admis que les réactions se passaient suivant les équations :



Dans ce cas on a, comme expression de la vitesse, en désignant

(*) L'identité de deux catalyseurs est d'ailleurs quelque chose de tout à fait relatif; deux catalyseurs apparemment identiques peuvent ne pas l'être par rapport à une méthode d'observation plus sensible.

par p_N , p_T et p_{H_2} les pressions partielles respectives du naphthalène, de la tétraline et de l'hydrogène,

$$v_1 = \frac{dp}{dt} = k_1 \cdot p_N \cdot p_{H_2}^2$$

$$v_2 = \frac{dp}{dt} = k_2 \cdot p_T \cdot p_{H_2}^3$$

d'où les coefficients de vitesse k_1 et k_2

$$k_1 = \frac{dp/dt}{p_N \cdot p_{H_2}^2}$$

$$k_2 = \frac{dp/dt}{p_T \cdot p_{H_2}^3}$$

Les tableaux 17 et 18 donnent à titre d'exemple tous les nombres relatifs aux essais à 140°, pour les autres températures seul le résultat final est indiqué (tableau 19).

Nous n'avons tenu compte, pour l'interprétation des résultats, que des valeurs correspondant au début de la réaction, ou pratiquement seules les réactions envisagées plus haut (1 et 2) doivent se passer. Le nombre correspondant au temps 0 est obtenu par extrapolation à partir des autres. Il n'a pu être mesuré directement par suite de l'action du catalyseur sur l'hydrocarbure.

TABLEAU 17.

Hydrogénation du naphthalène
(69 mg. de naphthalène dans 30 cm³ de volume libre).

TEMPS (EN MINUTES).	p_{H_2}	p_{H_2}	dp	$k_1 \cdot 10^6$
	mmHg.	mmHg.	mmHg.	
0	"	"	"	23,0
5	182	112	30	13,3
10	172	92	20	7,8
20	167	81	11	3,14
30	164	76	5	1,85
50	163	72	2	0,99
80	162	68	4	0,92
100	160	66	4	0,92
200	160	66	Équilibre	Équilibre

TABLEAU 18.

*Hydrogénation de la tétraline
(70 mg. de tétraline dans 43 cm³ de volume libre).*

TEMPS (EN MINUTES).	p_T .	p_{N_2} .	dp .	$k_2 \cdot 10^6$.
	mmHg.	mmHg.	mmHg.	
0	"	"	"	0,00034
5	276	248	14,5	0,000345
10	273	240	8,0	0,00035
20	265	216	24,0	0,00037
30	259	197	19,0	0,00043
40	254	182	15,0	0,00047
50	250	170	13,0	0,00051
80	240	139	30,0	0,00060
100	237	131	8,0	0,00046

TABLEAU 19.

TEMPÉRATURE.	110°.	140°.	180°.
$k_1 \cdot 10^6$	16,4	23	20
$k_2 \cdot 10^6$	0,00054	0,00034	0,00015
$k_1 \cdot 10^7$	2,7	6,78	13,3
k_2			

Parmi les nombres du tableau 19 seuls ceux relatifs à une même température sont comparables, les résultats obtenus à des températures différentes ne le sont pas parce que les catalyseurs préparés successivement ne sont pratiquement jamais identiques.

Nous avons cependant essayé d'établir la courbe de variation du coefficient k en fonction de la température, pour le naphthalène; avec cette courbe et les valeurs de $\frac{k_1}{k_2}$ trouvées plus haut (tableau 19) nous pensions construire la courbe relative à la tétraline (k_2).

ESSAIS SUR LE NAPHTALÈNE.

Les essais suivants ont été faits :

Trois séries de deux expériences font intervenir chaque fois

deux catalyseurs identiques (préparés simultanément) aux températures respectives de :

$$\begin{aligned} 140^\circ \text{ et } 180^\circ & \text{ (coefficients } k_{140} \text{ et } k_{180}) \\ 140^\circ \text{ et } 110^\circ & \text{ (coefficients } k'_{140} \text{ et } k'_{110}) \\ 140^\circ \text{ et } 80^\circ & \text{ (coefficients } k''_{140} \text{ et } k_{80}), \end{aligned}$$

soit trois catalyseurs différents.

Voici les nombres :

$$\begin{aligned} 140^\circ \text{ et } 180^\circ & \left. \begin{aligned} k_{140} &= 12,5 \cdot 10^{-6} \\ k_{180} &= 36 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \right\} \text{ 1}^\text{er} \text{ catalyseur} \\ 140^\circ \text{ et } 110^\circ & \left. \begin{aligned} k'_{140} &= 20 \cdot 10^{-6} \\ k'_{110} &= 13,2 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \right\} \text{ 2}^\text{e} \text{ catalyseur} \\ 140^\circ \text{ et } 80^\circ & \left. \begin{aligned} k''_{140} &= 14,3 \cdot 10^{-6} \\ k_{80} &= 30 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \right\} \text{ 3}^\text{e} \text{ catalyseur} \end{aligned}$$

On voit bien que les trois catalyseurs ne donnent pas la même valeur pour k à une même température. En choisissant arbitrairement comme terme de comparaison les nombre k_{140} et k_{180} les nombres k_{110} et k_{80} ne leur sont pas directement comparables. Ils le deviennent si l'on multiplie k_{110} et k_{80} par les facteurs respectifs $\frac{k_{140}}{k'_{140}}$ et $\frac{k_{140}}{k_{140}}$.

Voici les nombres corrigés :

Température.....	80°	110°	140°	180°
$k \cdot 10^6$	26,2	8,26	12,5	36

Le nombre pour 80° paraît nettement discordant. Les autres nombres varient normalement avec la température, cependant ils ne permettent pas de traduire cette variation par une formule simple ou une courbe régulière.

Calcul pour la tétraline. — Par suite du résultat peu régulier des essais sur le naphthalène il ne saurait être question d'en obtenir de bons pour la tétraline. Voici seulement à titre d'indication les nombres obtenus :

Température.....	110°	140°	180°
k_1 (expérimental)			
k_2 (calculé).....	$2,7 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^4$	$13,3 \cdot 10^4$
	$0,0003 \cdot 10^{-6}$	$0,00018 \cdot 10^{-6}$	$0,00027 \cdot 10^{-6}$

On peut cependant retenir la conclusion suivante pour traduire l'allure des phénomènes : Dans l'intervalle de température

considéré l'hydrogénation du naphthalène s'accélère quand la température s'élève, celle de la tétraline au contraire semble se ralentir. Les deux vitesses de réaction se rapprochent vers les basses températures.

REMARQUES. — 1° Faute d'agitation le phénomène de diffusion des molécules gazeuses sur le catalyseur garde toute sa vitesse propre. Si ce phénomène est le plus lent de ceux qui interviennent dans la catalyse hétérogène, c'est précisément sa vitesse que nous mesurons. Il semble bien que ce soit le cas, surtout pour la tétraline, à en juger d'après la variation relativement faible du coefficient k en fonction de la température.

2° Au-dessous de 100° les quantités de naphthalène et de tétraline nécessaires pour remplir exactement le tube de vapeur saturante (sans phase liquide ou solide) sont trop faibles pour permettre des mesures de précision. Nous avons travaillé sur des quantités notablement supérieures sans constater de différence avec les essais en système homogène. Le calcul du coefficient k a été fait en admettant pour la pression partielle la valeur *constante* de la tension de vapeur, d'une part et la valeur *fictive* (*) de la pression d'autre part. C'est la seconde manière qui a donné les valeurs les moins variables.

Pression d'équilibre d'hydrogénation du naphthalène et de la tétraline.

Nous avons vu que l'hydrogénation du naphthalène conduit rapidement à un équilibre tant que la quantité d'hydrogène fixée ne dépasse pas 4 at. g. par mol. de naphthalène (tableaux 11, 13 et 15, p. 46, 49 et 52).

La représentation graphique de la pression d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène ajoutée conduit à une droite

(*) Nous appelons ainsi les valeurs obtenues à partir du volume du tube et de la quantité de naphthalène introduite, par application de la loi d'Avogadro, sans tenir compte de la tension de vapeur. On a par exemple dans le cas du naphthalène :

$$p = \frac{760 \cdot 22,4 \cdot T_{\text{naphthalène}} (\text{mg})}{\text{volume (cm}^3) \cdot 128 \cdot 273}$$

(T température absolue).

dont le coefficient angulaire dépend du volume du tube, de la quantité de naphthalène mise en œuvre et du catalyseur.

Les courbes des pressions d'équilibre restent des droites même si la quantité de substance employée dépasse notablement celle qui est théoriquement nécessaire pour remplir le tube de vapeur saturante.

Ceci est démontré par les essais suivants :

Trois hydrogénations successives ont été réalisées dans un même tube à réaction, avec des quantités de naphthalène différentes. La courbe des pressions d'équilibre a été établie pour chaque hydrogénation.

Avant de passer d'une opération à la suivante, le produit de la réaction a été chassé par un courant d'azote et le tube est refroidi en l'absence d'oxygène.

La première quantité de naphthalène utilisée était inférieure à celle théoriquement nécessaire pour remplir le tube de vapeur saturante, la seconde lui était légèrement supérieure et la troisième la dépassait notablement (1). Seul le résultat global de ces essais est indiqué; il suffit d'ailleurs pour montrer que l'allure de l'hydrogénation est la même dans les trois cas. Voici les nombres :

ESSAI.	I.	II.	III.
Volume de l'ampoule (cm ³).....	174,3	173,0	172,0
Naphtalène nécessaire pour remplir l'ampoule de vapeur saturante (mg.).....	228,0	226,5	225,2
Naphtalène utilisé (mg.).....	176,0	238,0	284,0
Pression calculée (mmHg).....	223,0	290 (*)	290 (*)
Pression réelle (extrapolation) [mmHg].....	123,0	160,0	194,0

(*) Tension de vapeur saturante du naphthalène à 180°.

Les courbes (fig. 12) relatives à ces nombres montrent que les trois hydrogénations ont bien la même allure.

(1) La première de ces trois hydrogénations est relatée lors de la description des essais à 180° (p. 81); pour les deux autres il subsiste une légère incertitude par suite de l'extraction plus ou moins complète des produits de la réaction.

Si on poursuit l'hydrogénation au-delà de la fixation de 2 mol. d'hydrogène par mol. g. de naphthalène, la droite des pressions

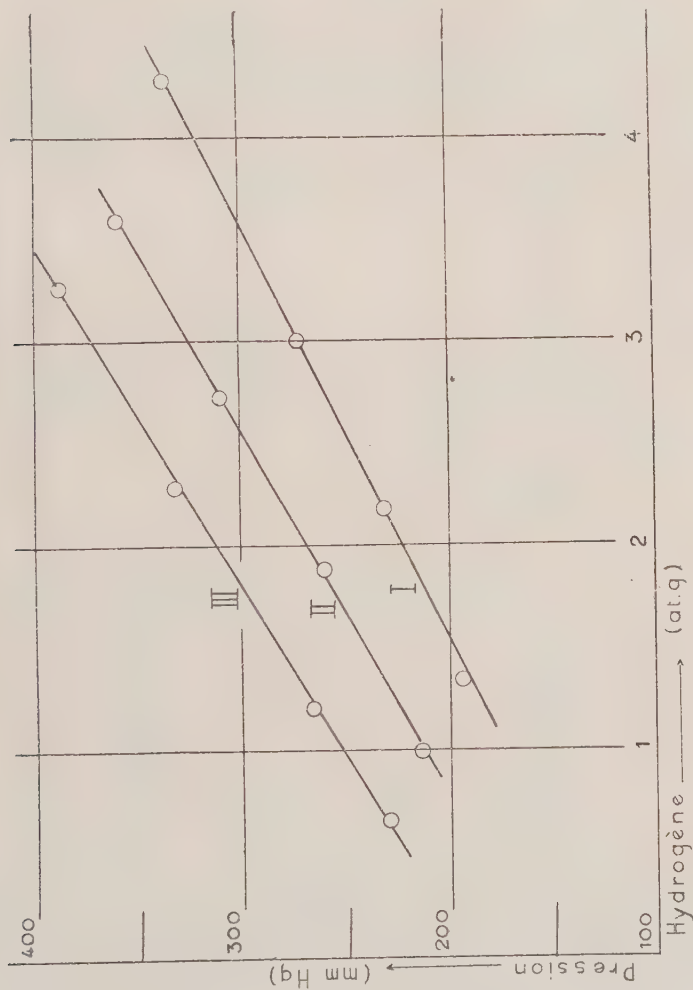


Fig. 12.

d'équilibre subit un changement de direction correspondant justement à la combinaison de 2 mol. g. d'hydrogène.

TABLEAU 20.

*Pressions d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène ajoutée
(n. at. g. par mol. g. de naphthalène).*

ESSAI I.		ESSAI II.		ESSAI III.	
n.	PRESSION.	n.	PRESSION.	n.	PRESSION.
	mmHg.		mmHg.		mmHg.
1,34	193	1,0	214	0,67	230
2,17	230	1,88	360	1,2	265
3,0	272	2,73	309	2,3	332
3,4	306	3,6	360	3,22	387
4,28	335				

Les courbes complètes ont été établies aux températures de 100°, 140°, 160° et 180°. Voici, à titre d'exemple, les nombres relatifs à la température de 180° :

Naphtalène utilisé..... 167 mg
Volume du tube..... 174,5 cm³

HYDROGÈNE AJOUTÉ (at. g. par mol. g. de naphthalène)	PRESSION D'ÉQUILIBRE (mm Hg)
1,3	184
2,17	230
2,95	274
3,76	306
5,35	294
7,24	326
8,77	347
10,87	410
12,37	560
13,7	780

La courbe qui résulte de ces nombres (fig. 13) a trois branches : la première, AB, est relative à l'hydrogénation du naphthalène en tétraline; la seconde, CD, à l'hydrogénation de la tétraline; la troisième, DE, à l'excès d'hydrogène sur la quantité nécessaire à l'hydrogénation totale (une quatrième branche, FG, se rapporte à la déshydrogénation de la décaline formée).

Les courbes relatives aux températures de 160°, 140° et 120° ont une allure analogue. La branche relative à l'hydrogénation

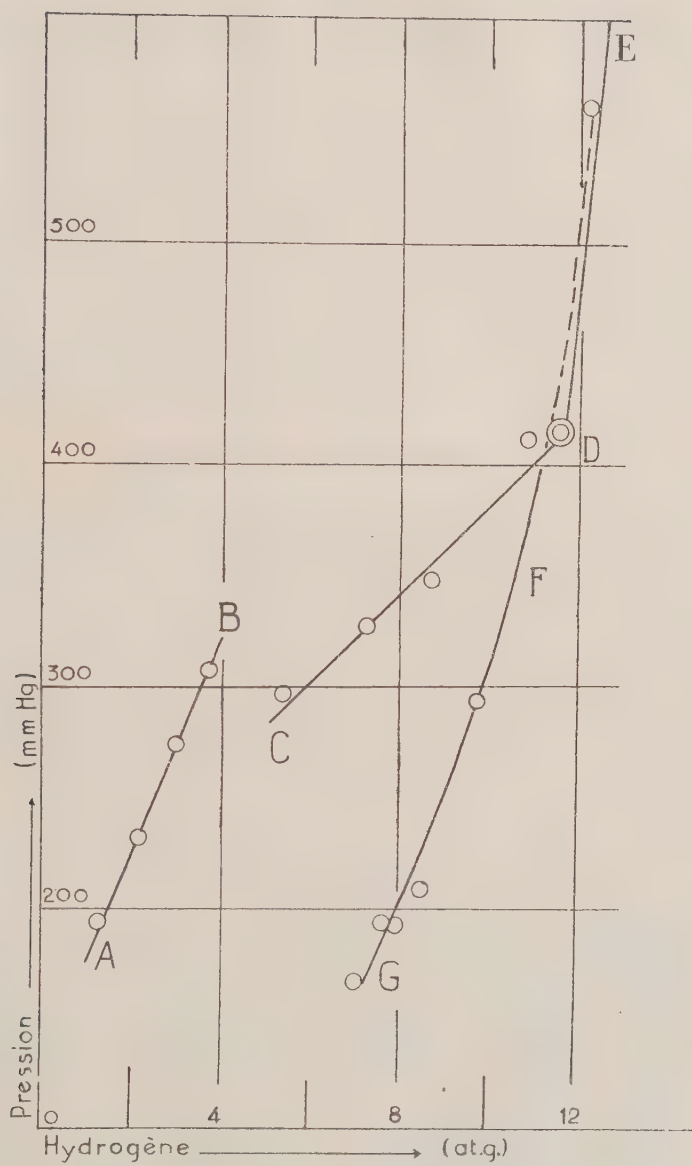


Fig. 13.

du naphthalène en tétraline et celle relative à l'hydrogénation de la tétraline en décaline ne sont pratiquement jamais dans le prolongement l'une de l'autre, ce qui s'accorde à montrer la sélectivité de l'hydrogénation du naphthalène en tétraline.

Les deux branches peuvent étre séparées par une solution de continuité d'autant plus grande que la température est plus élevée (cas de l'essai décrit). Ce fait peut s'interpréter de la manière suivante : il faut, pour l'hydrogénation complète en tétraline ajouter au naphthalène un excès d'hydrogène, ce qui prolonge la branche AB. Lorsque la réaction d'hydrogénation de la tétraline, en décaline se déclanche, la pression d'hydrogène est plus grande que celle qui correspond à l'hydrogénation de la tétraline en décaline; la pression doit donc s'abaisser dès que la décaline apparaît.

Cas de l'hydrogénation de la tétraline.

Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, les nombres relatifs aux pressions d'équilibre d'hydrogénation de la tétraline sont moins sûrs que ceux relatifs au naphthalène, parce que la durée d'établissement de l'équilibre est très grande (plusieurs jours) et que la dissociation thermique devient très gênante dès 140°.

Des essais d'hydrogénation totale de la tétraline ont été réalisés à 100°, 120°, 140° et 160°. Voici, à titre d'exemple, les nombres relatifs à un essai à chacune de ces températures (tableau 21, fig. 14).

TABLEAU 21.

*Pressions d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène ajoutée
(n at. g. par mol. g. de tétraline).*

100°.		120°.		140°.		160°.	
Tétraline . 128 mg.		Tétraline . 151 mg.		Tétraline . 175 mg.		Tétraline . 231 mg.	
Volume... 165 cm ³		Volume... 162 cm ³		Volume... 162 cm ³		Volume... 163 cm ³	
n.	Pression.	n.	Pression.	n.	Pression.	n.	Pression.
	mmHg.		mmHg.		mmHg.		mmHg.
2,89	67	2,82	75	2,04	124,0	1,43	284
4,0	74	5,19	90	3,50	133,0	2,65	276
6,2	76	7,59	110	4,28	133,5	4,11	312
9,7	160	10,82	313	6,17	152,0	5,53	353
12,0	220	13,00	493	8,28	303,0	6,67	380
				10,11	450,0	7,52	472
						6,95	655

La courbe des pressions relatives à chaque température est formée de deux branches : la première, I, est la courbe des pressions d'équilibre; la seconde, II, correspond à l'excès d'hydrogène par rapport à la quantité nécessaire pour transformer la tétraline en décaline.

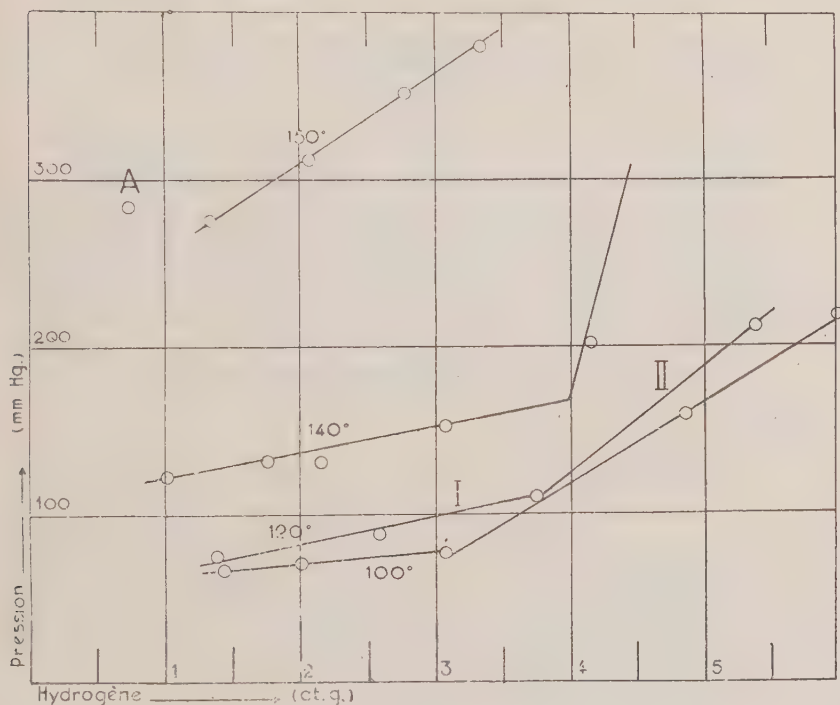


Fig. 14.

Nous avons mis en évidence que la décaline, comme le naphthalène et la tétraline, peut se fixer sur le nickel : par exemple pour un essai à 160° la pression finale est de 655 mm. Hg (tableau 21); la pression partielle de l'hydrogène, déterminée après refroidissement, de 433 mm. Hg. La pression partielle de la décaline est ainsi de 222 mm.Hg, au lieu de 278, nombre calculé.

REMARQUE. — La pression de la tétraline à l'origine n'est pas indiquée dans le tableau, parce que la tétraline mise seule en présence de ponce nickelée subit immédiatement un commence-

ment de décomposition. d'autant plus important que la température est plus élevée (point A de la courbe pour 160°). Il est probable, cependant, que les courbes d'équilibre se rapprochent de droites, au moins aux températures pas trop élevées (inférieures à 140°).

**L'hydrogénation du naphthalène en tétraline
paraît « sélective ».**

Nous avons montré (p. 46) que les courbes d'absorption de l'hydrogène par le naphthalène sur lequel deux mol.-g. d'hydrogène ont été fixées, sont analogues à celles de la tétraline, et nous en avons conclu que l'hydrogénation du naphthalène conduit d'abord à la tétraline et que la décaline ne se forme qu'après disparition pratiquement complète du naphthalène.

Pour le vérifier les essais suivants ont été faits :

1° Fixation de 2 mol.-g. d'hydrogène sur le naphthalène seul ou en présence de tétraline et détermination de l'indice de réfraction du produit obtenu;

2° Même opération, mais avec dosage direct du naphthalène.

Hydrogénation du naphthalène seul.

Température de l'essai	160°
Naphthalène utilisé	483 mg
Hydrogène ajouté (at.-g. par mol.-g. de naphthalène)	4,15
Hydrogène restant après refroidissement (at.-g. par mol.-g. de naphthalène)	0,64
Hydrogène combiné (at.-g. par mol.-g. de naphthalène)	3,51
Naphthalène non hydrogéné	12,5 p. 100
Indice de réfraction calculé (solution dans la tétraline) n_{20}^D	1,5528
Indice de réfraction mesuré n_{20}^D	1,5533

Hydrogénation d'un mélange de naphthalène et de tétraline.

Température de l'essai	160°
Naphthalène utilisé	224,7 mg
Tétraline utilisée	251,2 mg
Hydrogène ajouté (at.-g. par mol.-g. de naphthalène)	4,134

Hydrogène restant (at.-g. par mol.-g. de naphthalène).....	0,858
Hydrogène combiné (at.-g. par mol.-g. de naphthalène).....	3,276
Naphtalène non hydrogéné.....	8,5 p. 100
Indice de réfraction calculé n_{20}^D	1,5495
Indice de réfraction mesuré n_{20}^D	1,5505

L'indice de réfraction mesuré sur le produit obtenu est donc très voisin de celui calculé en admettant que seule la tétraline se forme, autant dans le cas du naphthalène seul que dans celui du mélange de naphthalène et de tétraline.

Cependant ces nombres ne sont pas absolument concluants, parce que l'indice d'une solution de naphthalène dans la tétraline est voisin de celui de la solution correspondante obtenue à partir des mêmes quantités de naphthalène et d'hydrogène, mais avec formation de décaline au lieu de tétraline. Aussi avons-nous dosé directement le naphthalène en nous basant sur la méthode volumétrique à l'acide picrique de Kuster (30).

Voici les nombres relatifs à ces essais :

	A.	B.
Température.....	120°	100°
Naphtalène.....	222 mg	305 mg
Hydrogène ajouté (at.-g. par mol.-g. de naphthalène).....	4,12	4,1
Hydrogène restant (at.-g. par mol.-g. de naphthalène).....	0,335	0,2
Hydrogène combiné (at.-g. par mol.-g. de naphthalène).....	3,785	3,9
Quantité de tétraline calculée.....	216 mg	306 mg
Quantité de tétraline trouvée.....	214 mg	303 mg

Les nombres obtenus pour la quantité de tétraline formée sont pratiquement les mêmes que ceux donnés par le calcul. La différence est inférieure à d'autres erreurs d'expérience, l'hydrogénation du naphthalène en tétraline peut donc être considérée comme sélective. Par suite, l'étude séparée de l'équilibre : naphthalène-tétraline-hydrogène est entièrement justifiée.

Pour expliquer le fait de la sélectivité de l'hydrogénation de certaines substances on admet qu'il se forme des combinaisons labiles entre le catalyseur et l'hydrogène, ou entre le catalyseur et la substance à hydrogéner. (Armstrong et Hilditsch [31]).

Bourguet (32) a fait une étude sérieuse de l'hydrogénation sélective des composés acétyléniques en présence de « noir de palladium » colloïdal. Les composés acétyléniques se transforment intégralement en composés éthyléniques avant que ces derniers puissent fixer de l'hydrogène. L'auteur admet qu'il se forme d'abord un composé hydrogéné du palladium qui donne à son tour avec la molécule organique une combinaison labile « Palladium hydrogéné-composé acétylénique ». Celle-ci se dissocie en molécule hydrogénée et Palladium.

Quoique l'auteur ait produit à l'appui de cette hypothèse des faits certains, deux points restent assez obscurs. On ne se représente pas convenablement de quelle manière le catalyseur peut se « tapisser » entièrement d'une seule espèce de molécules et comment il peut abandonner la molécule éthylénique formée pour la reprendre lorsqu'il n'y a plus de composé acétylénique.

De fait l'hydrogénation sélective n'a été observée, jusqu'à présent, que pour un très petit nombre de cas. Voici un fait nouveau qui nous paraît intéressant pour la connaissance du phénomène :

De la décaline est mise en présence de nickel réduit sous une pression d'hydrogène assez forte pour qu'elle ne soit pas dissociée; du naphtalène est introduit ensuite. Dans un premier essai le naphthalène est hydrogéné jusqu'à fixation d'un peu moins de quatre at.-g. d'hydrogène par molécule. Le produit de la réaction est extrait puis le naphthalène est dosé.

Dans un deuxième essai le naphthalène est hydrogéné dans des conditions expérimentales analogues, mais en plusieurs étapes. La courbe des pressions d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène ajoutée est déterminée. La température commune aux deux essais est 140°.

Voici les nombres :

1^{er} ESSAI.

Volume du tube.....	165,5 cm ³
Naphtalène utilisé.....	196 mg
Décaline utilisée.....	348 mg
Hydrogène (at.-g. par mol.-g. de naphtalène)....	3,82
Hydrogène restant à froid.....	0,77
Hydrogène combiné.....	3,05
Naphtalène calculé d'après la quantité d'hydrogène fixée (en admettant qu'il ne se forme que de la tétraline).....	46,6 mg
Naphtalène trouvé par dosage.....	67,4 mg

Il y a donc formation non pas uniquement de tétraline mais d'un mélange de tétraline et de décaline avec prédominance de tétraline (si la décaline seule s'était formée il serait resté 137 mg de naphthalène au lieu de 67,4 trouvé).

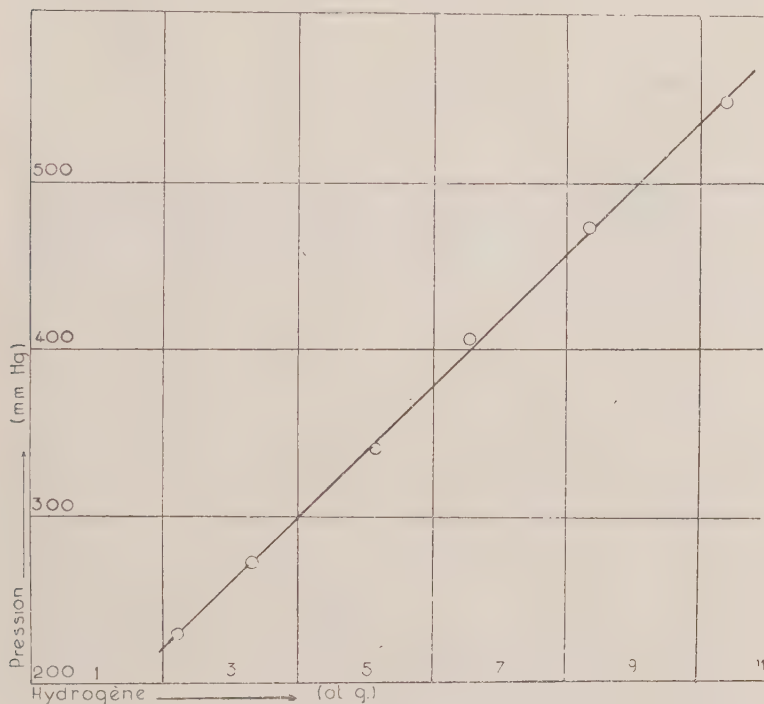


Fig. 15.

La courbe d'équilibre (fig. 15) est une droite. Elle serait au contraire formée de deux branches si les deux réactions naphthalène $\rightarrow$ tétraline et tétraline $\rightarrow$ décaline étaient successives (p. 62); l'hydrogénation du naphthalène en tétraline n'est plus sélective.

2° ESSAI.

Volume du tube	167 cm ³
Naphthalène utilisé	208,5 mg
Décaline utilisée	195,5 mg

QUANTITÉS D'HYDROGÈNE AJOUTÉES SUCCESSIVEMENT. (at. g. par mol.-g. de naphthalène).			PRESSION D'ÉQUILIBRE (mm. Hg).
2,22			230
1,095 soit au total	3,315		272
0,87	—	4,185	302,5
0,98	—	5,165	341
1,375	—	6,54	405
1,82	—	8,36	475
2,015	—	10,375	550,5

Dans ce cas tout se passe comme si la réaction d'hydrogénation de la tétraline était « amorcée » par la présence initiale de décaline. La sélectivité apparaît donc comme un phénomène analogue aux équilibres « métastables » rencontrés dans l'étude de la solubilité de certains sels.

ÉQUILIBRE NAPHTALÈNE-TÉTRALINE-HYDROGÈNE.

Déshydrogénation de la tétraline.

Il ne peut être question de réaliser la déshydrogénation de la tétraline par chauffage à 300° en présence de nickel; comme nous l'avons montré plus haut (p. 39 et 41) on ne recueillerait que des produits de décomposition thermique; à cette température la déshydrogénation serait bientôt arrêtée par suite d'un dépôt de charbon sur la surface catalysante. C'est pour cette raison que nous avons mis en œuvre une méthode utilisable à des températures inférieures à 200°;

La tétraline est chauffée à la température choisie jusqu'à équilibre de pression; le tube à réaction est alors mis en communication avec un récipient de détente(*) de volume convenable dans lequel le vide a été fait préalablement; la pression gazeuse s'équilibre dans les deux récipients, la tétraline reflue dans l'appareil, le capillaire fonctionnant comme réfrigérant. On peut mesurer, avec une précision suffisante, la pression régnant dans le récipient de détente dont le volume est connu. On peut aussi mesurer la quantité d'hydrogène extraite.

Dans le tube à réaction même, après fermeture de la communication avec le récipient de détente, il se rétablit assez rapidement une pression d'équilibre et on peut procéder à une nouvelle extraction d'hydrogène. On n'est arrêté que par la prise en masse, dans le capillaire, du naphthalène formé. En somme la déshydrogénation a été étudiée comme l'hydrogénation: la quantité totale d'hydrogène du système est modifiée par extraction à la pompe de quantités successives de ce corps.

La tétraline a pu être déshydrogénée même à 100°, soit à une température inférieure de plus de 100° à la température d'ébullition.

On peut donc dans les mêmes conditions de température et de catalyseur hydrogéner le naphthalène et déshydrogéner la tétra-

(*) Une pompe de Cardoso a été utilisée de façon courante.

line. Il est logique de penser qu'il s'agit d'une réaction réversible :



Pour le vérifier il est nécessaire d'étudier la réaction dans les deux sens : on doit pouvoir atteindre le même état d'équilibre par hydrogénation du naphtalène ou par déshydrogénation de la tétraline. Dans ce but la courbe des pressions d'équilibre a été établie d'abord pour des quantités d'hydrogène successivement ajoutées au naphtalène, puis pour les quantités successivement extraites de la tétraline. Les deux courbes doivent se confondre s'il s'agit d'une réaction réversible. Les mesures ont été faites à 180°, 160°, 140°, 120°, et 100° pour les deux sens et à 60° et la température ordinaire pour l'hydrogénation seulement, parce que à ces températures la tension de déshydrogénation est trop faible pour que la déshydrogénation puisse être réalisée pratiquement.

Voici, à titre d'exemple, les nombres relatifs à 180°.

**Réversibilité de la réaction d'hydrogénation
du naphtalène à 180°.**

L'essai donné à titre d'exemple a porté sur 169,1 mg. de naphtalène; le tube à réaction employé présentait un volume libre de 162 cm³.

Environ deux mol. g. d'hydrogène ont été mises en présence du naphtalène par portions successives. La pression d'équilibre s'établit dans ces conditions en une heure environ. (Pour vérifier l'établissement de l'équilibre, la température a été élevée, puis abaissée de quelques degrés par rapport à la température de l'essai. Dans le cas où l'équilibre n'est pas atteint on ne retrouve pas la même pression après retour à la température de l'essai.)

Le tableau 22 réunit les nombres relatifs aux courbes d'absorption des différentes quantités d'hydrogène (fig. 16). Voici d'autre part les nombres concernant la pression d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène ajoutée, comptée en at. g. par mol. g. de naphtalène;

<i>Hydrogénation.</i>				
HYDROGÈNE (at. g.).	1,04	1,9	3,22	3,9
Pression (mm. Hg). . .	212	246	293	328

Après avoir atteint le dernier état d'équilibre d'hydrogénation, la déshydrogénation a été réalisée par extraction d'hydrogène. Les nombres relatifs à la déshydrogénation sont réunis dans le tableau 23. Les courbes de déshydrogénation de la tétraline (fig. 16) ont une allure analogue à celle des courbes d'hydrogénation du naphthalène (*).

TABLEAUX 22 ET 23.

Nombres relatifs aux courbes d'hydrogénation du naphthalène et de déshydrogénation de la tétraline (courbes d'absorption et de dégagement d'hydrogène, fig. 16).

HYDROGÉNATION.

(I) 1,045 AT. G. D'HYDROGÈNE.		(II) 1,9 AT. G. D'HYDROGÈNE.		(III) 3,22 AT. G. D'HYDROGÈNE.		(IV) 3,9 AT. G. D'HYDROGÈNE.	
Temps.	Pression.	Temps.	Pression.	Temps.	Pression.	Temps.	Pression.
minutes.	mm.Hg.	minutes.	mm.Hg.	minutes.	mm.Hg.	minutes.	mm.Hg.
0	282	0	"	0	362	0	392
2	233	0	268,8	2	321	4	374
5	219	2	254,0	4	306	10	357
10	216	6	248,0	9	299	22	340
23	214	12	247,0	26	294	28	333
43	213	21	246,0	44	291	57	328
1 h. 40	213	35	248,0	85	291	80	328
		71	246,0				
		97	246,0				

DÉSHYDROGÉNATION.

(V) 3,4 AT. G. D'HYDROGÈNE.		(VI) 2,66 AT. G. D'HYDROGÈNE.		(VII) 2,06 AT. G. D'HYDROGÈNE.		(VIII) 1,4 AT. G. D'HYDROGÈNE.	
Temps.	Pression.	Temps.	Pression.	Temps.	Pression.	Temps.	Pression.
minutes.	mm.Hg.	minutes.	mm.Hg.	minutes.	mm.Hg.	minutes.	mm.Hg.
0	180	0	"	0	"	0	"
5	230	3	200	4	185	2	164
10	250	5	218	8	208	4	172
18	260	8	232	13	219	7	180
28	267	12	241	19	222	13	190
48	269	17	244	44	225	24	198
75	269	40	247	59	226	39	202
		80	247	103	226	50	203
						80	203

(*) Pendant l'extraction de l'hydrogène du liquide se condense dans le capillaire et les variations de pression en fonction du temps dues à la déshydrogénation sont plus faibles que si toute la substance était simultanément en contact avec le catalyseur; le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre est plus long. On ne peut donc pas comparer quantitativement les vitesses de déshydrogénation.

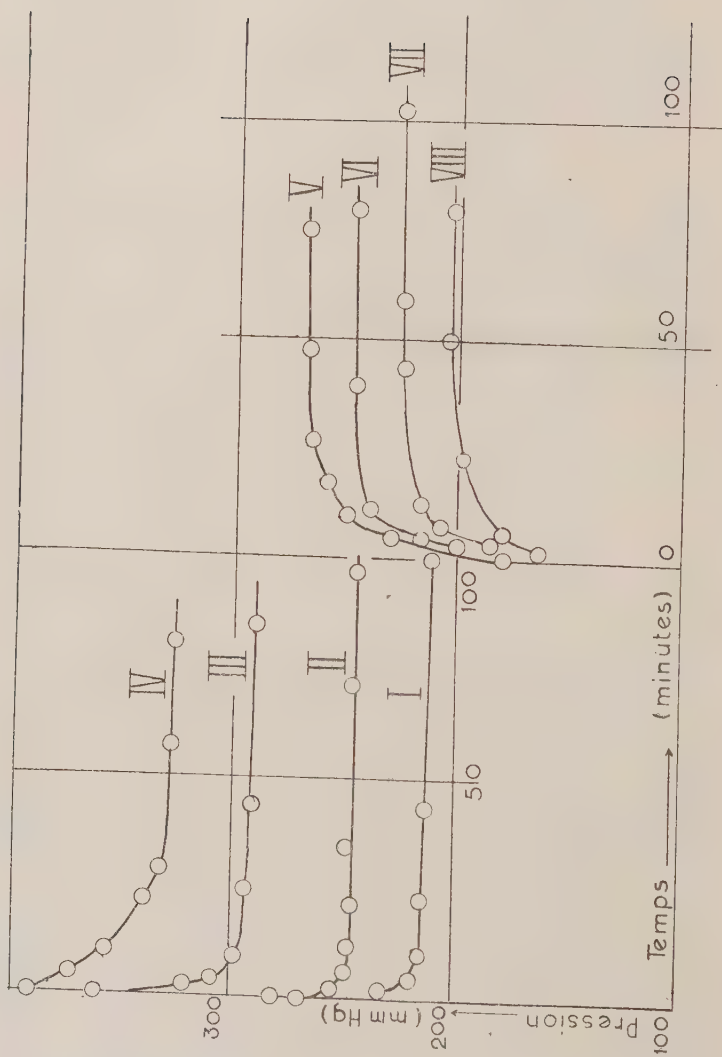
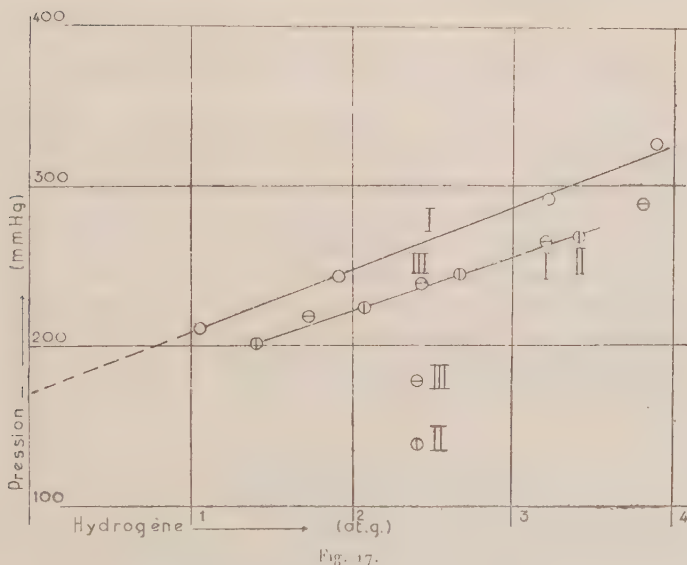


Fig. 16.

Voici les nombres relatifs à la pression d'équilibre consécutive à cette opération, en fonction de la quantité d'hydrogène restante, comptée en at. g. par mol. g. de naphthalène :

Déshydrogénation.

HYDROGÈNE (at. g.).	3,4	2,66	2,06	1,4
Pression (mm. Hg)...	269	247	226	203



De nouvelles additions d'hydrogène ont donné les nombres suivants :

Rehydrogénation.

HYDROGÈNE (at. g.).	1,73	2,42	3,2	3,81
Pression (mm. Hg)...	220	240	265	290

Les courbes de la fig. 17, I, hydrogénation, II, déshydrogénation, III, rehydrogénation, traduisent ces résultats.

Elles ne sont pas confondues, mais seulement voisines. L'écart des courbes I et II provient du fait qu'une certaine quantité de matière, condensée dans le capillaire, y reste adhérente et échappe ainsi à la réaction. La courbe de rehydrogénation (III)

se place légèrement au-dessus de la courbe de déshydrogénation (II), cela est normal, car l'hydrogène en traversant le capillaire entraîne une partie de la substance qui y adhère.

Pour nos calculs nous nous sommes servis de la courbe d'hydrogénation (I) qui seule correspond à la quantité de naphthalène introduit dans le tube.

L'hydrogénation du naphthalène en tétraline se fait donc par une réaction réversible.

Essai d'application de la loi d'action des masses.

L'équilibre est réalisé en système gazeux, une molécule de naphthalène donne par hydrogénation une molécule de tétraline, donc la somme des pressions partielles du naphthalène et de la tétraline est constante. Par suite la variation de la pression totale est due à la variation de la pression partielle de l'hydrogène.

Les courbes relatives à la pression d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène ajoutée au naphthalène sont sensiblement des droites, donc les quantités d'hydrogène fixées sont proportionnelles aux quantités totales introduites.

Il ne peut en être ainsi si la réaction se passe suivant le schéma



et si la loi d'action des masses s'applique; on a, en effet, en considérant les pressions partielles :

$$K_p = \frac{p_T}{p_N \cdot p_{H^2}^2} \quad \text{ou} \quad p_{H^2} = \sqrt{\frac{p_T}{K_p \cdot p_N}} \quad (1)$$

La courbe des valeurs des pressions partielles de l'hydrogène, en fonction de la quantité de tétraline p. 100 calculée d'après l'équation (1) [fig. 18], est voisine d'une droite jusqu'à une concentration en tétraline de 60 à 70 p. 100, mais au-delà elle s'incurve fortement; la courbe expérimentale au contraire est une droite dans toute sa longueur, et pratiquement seule la tétraline se forme (p. 67).

Ces deux points ne s'accordent pas. Pour expliquer cette discordance on est amené à envisager l'intervention d'un phéno-

(*) Cette quantité a été déterminée directement; le nombre trouvé correspond sensiblement à l'écart pratiquement constant des courbes, ce qui vérifie notre interprétation.

mène perturbateur. Ce peut être un phénomène chimique (autre réaction) ou un phénomène physique (catalyseur). Au point de vue perturbation par le catalyseur l'étude de son action sur la tension de vapeur du naphthalène n'a pas donné de résultat précis; une étude approfondie aurait trop dépassé le cadre de ce travail. Nous nous proposons d'ailleurs de l'aborder ultérieurement.

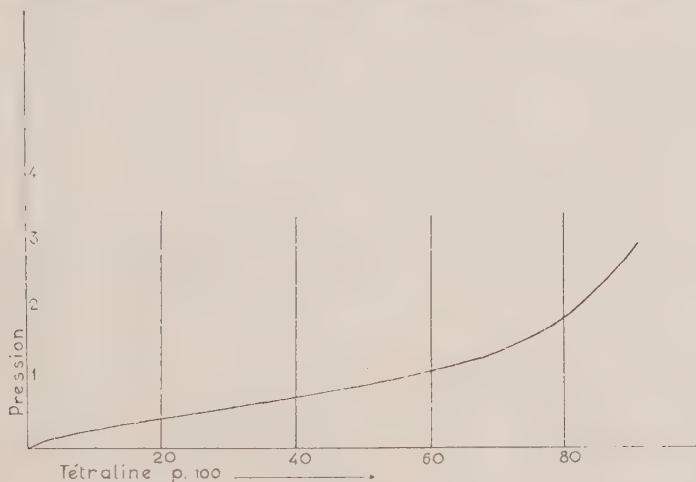


Fig. 18.

Comme phénomène chimique la formation de décaline n'est pas à envisager, puisque l'hydrogénation du naphthalène en tétraline est pratiquement sélective. Il semble, en tout cas, que ce soit au début de la réaction que les phénomènes perturbateurs aient le moins de chances d'intervenir; s'il en est ainsi les nombres expérimentaux doivent correspondre à des valeurs acceptables pour la « constante » d'équilibre.

Détermination de la constante d'équilibre.

Les calculs ont été faits en considérant la réaction dans le sens de la formation de la tétraline. L'expression de la loi d'action des masses est alors :

$$K_p = \frac{p_T}{p_N \cdot p_{H_2^2}}$$

Pression partielle de l'hydrogène. — Les pressions partielles dépendent du volume libre et des quantités de substance qui s'y trouvent; or ces grandeurs sont connues. La pression totale est mesurée. La somme $p_N + p_T$ est constante; on la détermine graphiquement par extrapolation (ordonnée à l'origine de la droite I [fig. 17, p. 75]). La différence entre la pression totale et la somme $p_N + p_T$ donne la pression partielle de l'hydrogène. Cependant, étant donné l'action énergique du catalyseur sur le naphthalène, on peut se demander si cette action se manifeste dans la même mesure vis-à-vis de la tétraline et si par conséquent la somme des pressions partielles du naphthalène et de la tétraline reste effectivement bien constante.

Nous avons déterminé expérimentalement les pressions partielles de l'hydrogène dans quelques essais de déshydrogénation. Voici les nombres relatifs aux extractions d'hydrogène d'un essai à 180° (p. 73, tabl. 23).

	PRESSION TOTALE. (mm. Hg).	p_H^0 MESURÉ. (mm. Hg).	p_H^0 EXTRAPOLÉ. (mm. Hg).
1 ^{re} extraction.....	328	181	172
2 ^e extraction.....	269	120	113
3 ^e extraction.....	247	94	91
4 ^e extraction.....	226	73	70

On voit que les valeurs obtenues par mesure directe sont un peu supérieures à celles données par l'extrapolation de la courbe d'équilibre, cela s'explique par le fait suivant :

Dès que l'on extrait de l'hydrogène une partie de la tétraline se déshydrogène pour établir la nouvelle pression d'équilibre. L'hydrogène ainsi libéré est partiellement extrait; la quantité totale sortie du tube est donc plus forte que celle qui correspondait à l'équilibre à l'instant où a commencé l'extraction. Il s'ensuit que l'on obtient des valeurs absolues trop faibles pour la somme des pressions partielles $p_N + p_T$. Ces valeurs sont cependant assez voisines pour que l'on puisse admettre que $p_N + p_T$ reste constant au cours de l'opération; les nombres suivants le montrent :

	$p_N + p_T$ OBSERVÉ. (mm. Hg).	$p_N + p_T$ OBTENU par extrapolation. (mm. Hg).
1 ^{re} extraction.....	147	172
2 ^e extraction.....	149	„
3 ^e extraction.....	153	„
4 ^e extraction.....	153	„

Par conséquent il est très probable que la tétraline est fixée sur le nickel tout aussi bien que le naphthalène. Nous nous sommes servis pour nos calculs des valeurs obtenues par extrapolation.

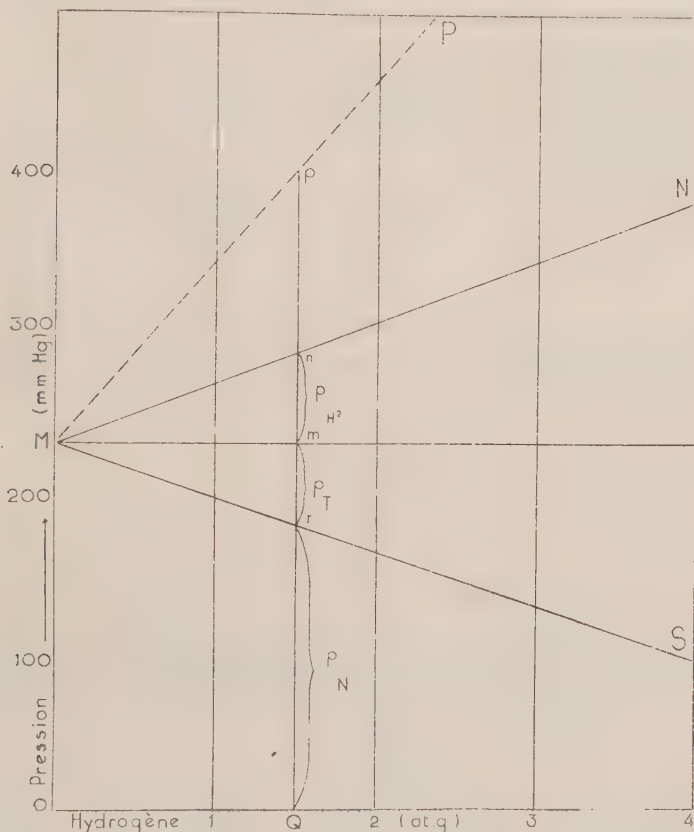


Fig. 19.

Pressions partielles du naphthalène et de la tétraline. — La quantité de tétraline formée est déduite de la quantité d'hydrogène fixée; la quantité de naphthalène restante est donnée par la différence entre la quantité mise en œuvre et la quantité hydrogénée.

Nous nous sommes servis, pour le calcul de p_N et de p_T de la valeur de $p_N + p_T$ calculée, et non de la valeur apparente, car toute la substance réagit.

Il est d'ailleurs facile, le volume du tube et la quantité de naphthalène connus et la courbe d'équilibre établie, de déterminer graphiquement les pressions partielles :

Soit MN (fig. 19) la courbe d'équilibre;

MP la droite représentant les pressions totales si aucune réaction ne se produit ($p_{H^2} + p_N$);

L'ordonnée du point M représente alors la somme $p_N + p_T$.

Considérons une quantité d'hydrogène ajoutée Q ;

p_{H^2} est représenté par mn ;

np représente la pression correspondant à l'hydrogène combiné.

Portons à partir de m , vers le bas, une longueur $mr = \frac{np}{2} = p_T$

la droite MrS donne à la fois $mr = p_T$ et $rQ = p_N$.

Valeur de la constante d'équilibre.

Pour ne pas encombrer le travail nous nous limitons à indiquer tous les nombres utiles relatifs à une seule température : 180° (fig. 20).

TABLEAU 24.

180°.

1^{er} ESSAI. (Courbe I.)

Naphtalène utilisé.....	169 mg.
Volume du tube.....	162 cm ³ .
$p_N + p_T$ observé.....	172 mm.Hg.

n .	PRESSION OBSERVÉE.	p_{H^2} .	p_N .	p_T .	$K \cdot 10^5$.
	mm.Hg.	mm.Hg.	mm.Hg.	mm.Hg.	
1,04	212	40	190,0	40,0	13,2
1,90	246	74	158,0	72,0	8,3
3,22	293	124	105,5	124,5	6,8
3,90	328	156	83,5	146,5	7,2
					9 (valeur moyenne)
<i>Déshydrogénation du produit formé.</i>					
$p_N + p_T$ observé, 153 mm.Hg.					
3,40	269	116	88	112,0	9,45
2,66	247	94	114	86,0	8,55
2,06	226	73	133	66,6	8,4
1,40	203	50	155	45,0	11,6
					9,7 (valeur moyenne)

2° ESSAI. (*Courbe II.*)

Naphtalène utilisé..... 304 mg.
 Volume du tube..... 173,5 cm³
 $p_N + p_T$ observé..... 190 mm.Hg.

<i>n.</i>	PRESSION OBSERVÉE.	p_{H_2} .	p_N .	p_T .	<i>K</i> · 10 ⁵ .
	mmHg.	mmHg.	mmHg.	mmHg.	
1,2	274	84	302,8	74,2	3,568
2,3	331	141	235,0	152,0	3,26
3,22	387	203	177,0	210,0	2,9
4,56	492	292	92,0	295,0	3,76
					3,4 (valeur moyenne)

3° ESSAI. (*Courbe III.*)

Naphtalène utilisé..... 176,3 mg.
 Volume du tube..... 174,3 cm³
 $p_N + p_T$ observé..... 123 mm.Hg.

<i>n.</i>	PRESSION OBSERVÉE.	p_{H_2} .	p_N .	p_T .	<i>K</i> · 10 ⁵ .
	mmHg.	mmHg.	mmHg.	mmHg.	
1,34	193	70	183,0	39,4	4,4
2,17	230	107	155,0	67,0	3,8
3,0	272	149	133,0	89,0	3,0
3,4	306	183	106,0	116,0	3,3
4,28	335	212	90,5	132,0	3,25
					3,55 (val. moyenne)

La valeur moyenne de *K* pour les différents essais effectués à 180° est 5,4 · 10⁻⁵; les résultats varient sensiblement d'un essai à l'autre; l'écart est sans doute dû à une cause perturbatrice provenant du catalyseur. En effet, pour une même charge du tube, l'hydrogénation et la déshydrogénation donnent des nombres très voisins pour la constante (essai I) tandis que pour deux hydrogénations effectuées avec des catalyseurs préparés successivement, les

autres conditions expérimentales ne variant pas sensiblement (1^{er} et 3^e essais), on trouve des valeurs nettement différentes.

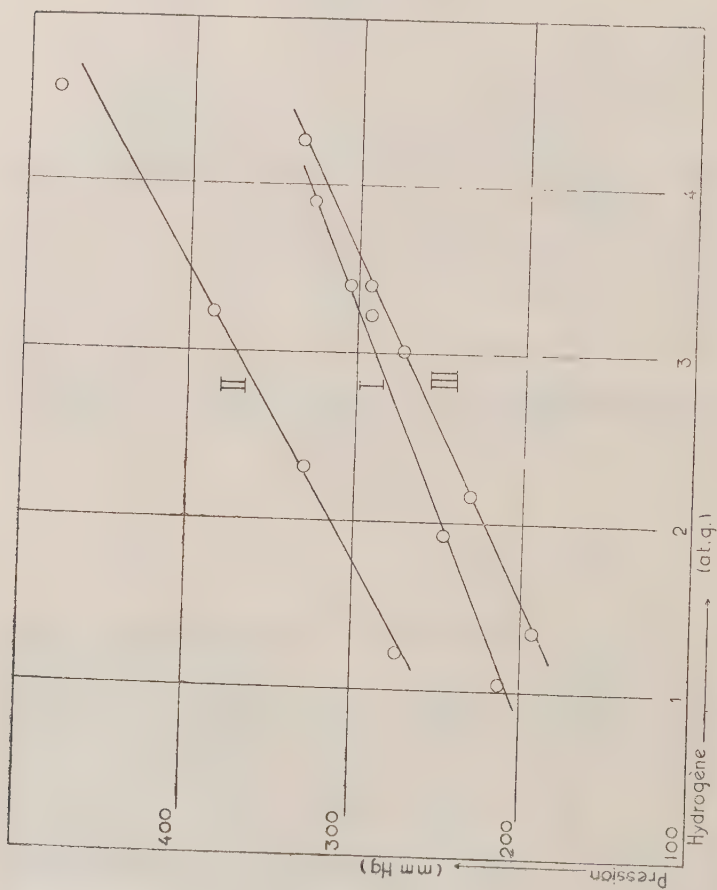


Fig. 20.

Températures de 160°, 140°, 120° et 100°.

Les résultats relatifs aux essais effectués à ces températures ont groupés dans le tableau 25.

TABLEAU 25.

Résultats relatifs aux températures de 160°, 140°, 120° et 100°.

CARACTÉRISTIQUES.	n.	K.	K. (VALEUR MOYENNE).
160° (I).			
Naphtalène utilisé..... 158,5 mg.	1,23	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Volume du tube..... 175,3 cm ³ .	2,5	$2,02 \cdot 10^{-4}$	
$p_n + p_r$ observé..... 76 mmHg.	3,47	$2,04 \cdot 10^{-4}$	
	4,33	$2,6 \cdot 10^{-4}$	
160° (II).			
Naphtalène utilisé..... 225 mg.	1,13	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Volume du tube..... 180 cm ³ .	2,1	$1,96 \cdot 10^{-4}$	
$p_n + p_r$ observé..... 94 mmHg.	3,1	$1,9 \cdot 10^{-4}$	
	4,17	$3,4 \cdot 10^{-4}$	
160° (III). (Déshydrogénation de la tétraline.)			
Tétraline utilisée..... 165 mg.	4,07	$3,13 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Volume du tube..... 170 cm ³ .	3,45	$3,05 \cdot 10^{-4}$	
$p_n + p_r$ observé..... 55 mmHg.	3,05	$2,13 \cdot 10^{-4}$	
	2,6	$2,9 \cdot 10^{-4}$	
	2,24	$2,4 \cdot 10^{-4}$	
	1,96	$2,68 \cdot 10^{-4}$	
140° (I). *			
Naphtalène utilisé..... 106 mg.	1,18	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
Volume du tube..... 162 cm ³ .	1,95	$1,39 \cdot 10^{-3}$	
$p_n + p_r$ observé..... 24 mmHg.	3,6	$1,12 \cdot 10^{-3}$	
140° (II).			
Naphtalène utilisé..... 157 mg.	1,08	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Volume du tube..... 160 cm ³ .	2,16	$4,6 \cdot 10^{-4}$	
$p_n + p_r$ observé..... 43 mmHg.	3,0	$6,7 \cdot 10^{-4}$	
	3,7	$6,3 \cdot 10^{-4}$	
140° (III).			
Naphtalène utilisé..... 302 mg.	1,08	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Volume du tube..... 158,5 cm ³ .	2,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	
$p_n + p_r$ observé..... 70 mmHg.	3,0	$2,06 \cdot 10^{-4}$	
	3,94	$3,6 \cdot 10^{-4}$	
140° (IV). (Déshydrogénation de la tétraline.)			
Tétraline utilisée..... 159 mg.	1,6	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Volume du tube..... 153 cm ³ .	2,4	$6,3 \cdot 10^{-4}$	
$p_n + p_r$ observé..... 36 mmHg.	2,7	$5,2 \cdot 10^{-4}$	
	3,18	$7,4 \cdot 10^{-4}$	
	3,55	$9,5 \cdot 10^{-4}$	
120° (I).			
Naphtalène utilisé..... 119 mg.	1,2	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Volume du tube..... 158 cm ³ .	1,9	$1,92 \cdot 10^{-3}$	
$p_n + p_r$ observé..... 38 mmHg.	2,84	$2,19 \cdot 10^{-3}$	
Tension de vapeur..... 40 mmHg.	4,1	$3,47 \cdot 10^{-3}$	

CARACTÉRISTIQUES.	<i>n</i> .	<i>K</i> .	<i>K</i> (Valeur moyenne).
120° (II).			
Naphtalène utilisé 219 mg. .	1,3	$0,79 \cdot 10^{-3}$	$0,94 \cdot 10^{-3}$
Volume du tube 192 cm ³ ..	2,0	$0,85 \cdot 10^{-3}$	
<i>p_N</i> + <i>p_T</i> observé 22 mmHg.	2,6	$0,75 \cdot 10^{-3}$	
	3,8	$1,37 \cdot 10^{-3}$	
120° (III).			
Naphtalène utilisé 119 mg. .	1,09	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
Volume du tube 192 cm ³ ..	1,92	$3,22 \cdot 10^{-3}$	
<i>p_N</i> + <i>p_T</i> observé 28 mmHg.	2,8	$4,1 \cdot 10^{-3}$	
	3,56	$6,9 \cdot 10^{-3}$	
120° (IV). (Déshydrogénation de la tétraline.)			
Tétraline utilisée 234 mg. .	4,0	$11,8 \cdot 10^{-3}$	$11,8 \cdot 10^{-3}$ (moyenne de 8 nombres).
Volume du tube 161 cm ³ ..	3,61	$8,64 \cdot 10^{-3}$	
<i>p_N</i> + <i>p_T</i> observé " "	3,30	$8,8 \cdot 10^{-3}$	
	3,04	$16,5 \cdot 10^{-3}$	
100°.			
Naphtalène utilisé 172 mg. .	0,8	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Volume du tube 168 cm ³ ..	1,7	$1,4 \cdot 10^{-2}$	
<i>p_N</i> + <i>p_T</i> observé 16 mmHg.	2,65	$1,7 \cdot 10^{-2}$	
	3,81	$4,0 \cdot 10^{-2}$	
	4,17	$3,7 \cdot 10^{-2}$	

REMARQUE. — A 100°, avec les conditions expérimentales adoptées, la pression de vapeur du naphtalène dans l'appareil devrait être saturante (19 mm.Hg). La pression mesurée est 16 mm.Hg. Ce fait nous paraît justifier l'application de la loi d'action des masses à cette température.

Essais effectués aux températures inférieures à 100°.

Nous donnons à ces essais une place distincte parce qu'ils ont été réalisés dans des conditions trop différentes de celles que nous nous étions primitivement proposées.

En effet, la quantité de naphtalène nécessaire pour éviter la présence de solide serait trop faible pour permettre des mesures précises. A 60° il ne faudrait pas dépasser 3 mg pour un volume de 100 cm³. Les erreurs d'expérience deviendraient trop fortes par suite des faibles variations de pression. Pour cette raison, nous avons pris des quantités de substance plus grandes.

Théoriquement deux phases sont en présence : un solide (naphtalène) et une vapeur (mélange naphtalène-hydrogène), puis une troisième intervient (tétraline liquide) lorsqu'une cer-

taine quantité de tétraline a été formée. (La tétraline est remplacée par la décaline à température ordinaire.)

En réalité aucun indice d'apparition ou de disparition de phase n'a pu être observé.

Théoriquement la pression partielle de l'hydrogène doit rapidement devenir constante. En effet, si la loi d'action des masses s'applique on doit avoir :

A 60°. — Au début :

$$\frac{p_T}{p_{H_2}^2} = cte(1),$$

puis, lorsque la vapeur de tétraline devient saturante :

$$p_{H_2} = cte(2).$$

A 20°. — Au début :

$$\frac{p_D}{p_{H_2}^2} = cte(1),$$

puis

$$p_{H_2} = cte(2).$$

La première égalité, dans les deux cas, ne peut être vérifiée que pendant un temps très court, pratiquement seule la deuxième devrait intervenir. La pression totale ne devrait pas subir de variation plus grande que la différence entre la tension de vapeur des carbures hydrogénés et celle du naphthalène. En fait on observe autre chose :

La pression d'équilibre croît régulièrement avec la quantité d'hydrogène ajoutée; elle dépasse largement la tension de vapeur la plus forte à la température considérée (celle de la décaline), comme le montrent les nombres suivants :

Température de 60°.

Naphtalène utilisé.....	54,3 mg.
Volume du tube	155 cm ³ .
$p_N + p_T$ observé.....	5,5 mm.Hg.

HYDROGÈNE AJOUTÉ (at.-g. par mol.-g. de naphthalène).	PRESSIION D'ÉQUILIBRE (mm.Hg).
2,19.....	14,5
3,2.....	19
6,4.....	32,3
8,76.....	36,8

Température ordinaire.

Naphtalène utilisé. 150 mg.
Volume du tube. 157 cm³.

	HYDROGÈNE AJOUTÉ (at.-g. par mol.-g. de naphtalène).	PRESSION D'ÉQUILIBRE (mm. Hg.).
1.	7	7
2.	10	10
3.	13	13
4.	16	16

Les courbes d'équilibre (fig. 21) sont des droites jusqu'à l'hydrogénation complète, elles ne changent pas de direction après

I 60°

II temp. ord

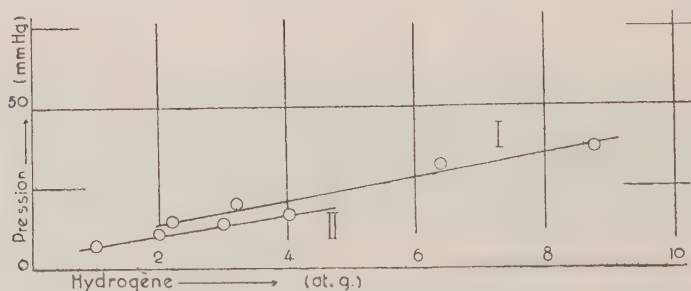
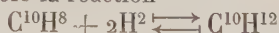
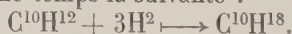


Fig. 21.

fixation de 2 mol.-g. d'hydrogène sur le naphtalène. Il est donc probable qu'à 60° et au-dessous l'hydrogénation n'est plus sélective. On n'a plus alors la réaction



seule, mais en même temps la suivante :



Il n'est donc plus possible de faire un calcul correct de constante d'équilibre et on doit se limiter à donner les nombres relatifs aux températures supérieures à 100°.

Voici en résumé la moyenne de la valeur de K_p relative aux différentes températures.

TEMPÉRATURES.	100°.	120°.	140°.	160°.	180°.
K_p	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Le nombre obtenu pour K_p diminue lorsque la température croît; le sens de la variation s'accorde avec la loi du déplacement de l'équilibre.

REMARQUE. — Il ne semble pas logique de comparer des constantes déduites de nombres expérimentaux; il faudrait comparer à la pression observée la pression calculée à partir des données d'une autre expérience. Par exemple, connaissant la pression d'équilibre pour une certaine quantité d'hydrogène ajoutée au naphthalène, on devrait calculer la pression relative à une autre quantité d'hydrogène.

On peut le faire en considérant un seul essai; voici un exemple :

A 160°, on a : $K_p = 8,10^{-5}$ pour 1,5 at.-g. d'hydrogène par mol.-g. de naphthalène; pour 2,25 at.-g. le calcul donne 257 mm.Hg contre 273 mm. observé; pour 3,75 at.-g. le calcul donne 380 mm.Hg contre 350 calculé.

Par contre le calcul n'est plus possible d'un essai à l'autre. Lorsqu'on veut calculer les pressions d'équilibre d'une expérience à partir de la constante obtenue pour une autre expérience à la même température, on rencontre une difficulté qui rend ce calcul peu précis : la pression $p_N + p_r$ observée, qui donne les valeurs de p_{H_2} , varie d'un essai à l'autre, il faut la déterminer expérimentalement chaque fois. On serait donc conduit à comparer à la pression totale observée les résultats d'un calcul ayant déjà utilisé cette pression. Il est donc légitime de se limiter à comparer les constantes d'équilibre.

Essai d'application de la formule isochore.

Nous avons utilisé la formule isochore pour calculer la constante d'équilibre à différentes températures à partir du nombre expérimental le plus sûr, $K_{160°}$. L'intervalle de tempéra-

ture étant petit (160° environ) la chaleur d'hydrogénation du naphthalène est pratiquement constante. La formule peut alors s'écrire :

$$\log_e K_2 - \log_e K_1 = \frac{Q_v(T_2 - T_1)}{R \times T_1 T_2}. \quad (1)$$

La chaleur de réaction a été calculée à partir de la chaleur de formation de la tétraline et de celle du naphthalène. Les données thermiques utilisées sont :

$$\begin{array}{ll} \text{Chaleur de combustion du graphite...} & 94.270 \text{ cal.} \\ \text{Chaleur de combustion de l'hydrogène..} & 67.500 \text{ cal.} \end{array} \quad (33)$$

$$\begin{array}{ll} \text{Chaleur de combustion du naphthalène..} & 1.235.200 \text{ cal.} \\ \text{Chaleur de combustion de la tétraline..} & 1.341.100 \text{ cal.} \end{array} \quad (34)$$

Chaleurs de formation :

1°. *Naphtalène.*

Chaleur dégagée par la combustion de 10 at.-g. de carbone.....	942.700 cal.
Chaleur dégagée par la combustion de 8 at.-g. d'hydrogène.....	270.000 cal.
Chaleur dégagée par la combustion des éléments d'une mol.-g. de naphthalène.....	1.212.700 cal.

Chaleur de formation du naphthalène :

$$1.235.200 - 1.212.700 = 22.500 \text{ cal.}$$

2°. *Tétraline.*

Un calcul analogue au précédent donne : — 6.600 cal.

Chaleur de réaction :

$$Q_v = - 6.600 - 22.500 = - 29.100 \text{ cal.}$$

La formule 1 s'applique à la constante pour la concentration : K_c . Les valeurs précédentes étant relatives à la constante pour les pressions K_p , il faut effectuer la conversion.

En système gazeux les concentrations sont proportionnelles aux pressions partielles correspondantes.

$$\gamma = \frac{c}{p} \text{ d'où } K_c = K_p \cdot \frac{1}{\gamma^2}$$

$$\gamma = \frac{1}{p} \text{ pour } c = 1 \text{ (mol.-g. par l.)}$$

d'où

$$\gamma = \frac{273}{22,4 \cdot T}$$

et par suite

$$\frac{1}{\gamma^2} \text{ et } K_p$$

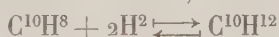
TABEAU 26.

TEMPÉRATURES. (t).	100°.	120°.	140°.	160°.	180°.
K_p (expérimental).....	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$\frac{1}{\gamma^2}$	934	1040	1146	1260	1380
K_c (expérimental).....	31,6	5,4	5,1	0,304	0,07
K_c (calculé).....	62,8	9,3	1,6	"	0,07

Le nombre obtenu pour K par le calcul est du même ordre de grandeur que le nombre expérimental. Ce fait peut être considéré comme une vérification de nos conclusions relatives à l'hydrogénation du naphthalène. Les températures de 60° et 20° ne sont pas à considérer. L'application de la formule isochore serait illusoire par suite de l'intervention d'autres phénomènes (p. 85).

Tension de déshydrogénation de la tétraline.

La courbe des pressions mesurées, relatives à l'équilibre :



est une droite (p. 76). Chaque quantité d'hydrogène ajoutée détermine une pression partielle fixe. La pression partielle résultant de l'addition de 4 at. g. d'hydrogène par mol.-g. de naphthalène est égale à la pression partielle qui s'établirait à partir de la tétraline dans les mêmes conditions expérimentales, puisque

la réaction d'hydrogénation du naphthalène en tétraline est réversible.

Nous désignons par l'expression *tension de déshydrogénation* cette pression partielle rapportée à 1 mg de naphthalène dans un volume libre de 1 cm³.

Les tensions de déshydrogénation de la tétraline sont rassemblées dans le tableau 27 (les nombres utilisés pour le calcul figurent dans le tableau 25).

TABLEAU 27.

TEMPÉRATURES (t).	100°.	120°.	140°.	160°.	180°.
Pression (mm.Hg.).					
1 ^{er} essai.....	16	33	62,5	92	125
2 ^e essai.....	22	58	62,7	116	200
3 ^e essai.....	"	43	68,6	103	148
4 ^e essai.....	"	"	81,0	"	"
MOYENNE.....	19	42,3	68,7	104	157

Les nombres moyens ci-dessus permettent de tracer une courbe régulière en fonction de la température. L'allure de cette courbe (fig. 22) est analogue à celle d'une courbe de tension de vapeur. De plus elle se transforme en droite dans le système de coordonnées $\log p - \frac{1}{T}$ (T température absolue); l'équation de cette droite est :

$$\log_{10} p = 5,93 - \frac{1690}{T}.$$

Cette relation permet de calculer la pression partielle de l'hydrogène à une température donnée, ou inversement la température à laquelle correspond une tension de déshydrogénation donnée. L'application de cette formule nous a donné toute satisfaction. (Il n'en était pas de même de la loi d'action des masses). En particulier la tension de déshydrogénation de la tétraline atteint 760 mm.Hg à 275°. Ce résultat explique l'échec des auteurs des travaux antérieurs pour les essais d'hydrogénation du naphthalène à 300° sous la pression atmosphérique ($p_n = 955$ mmHg). Il justifie nos résultats concernant l'hydrogénation du naphthalène aux basses températures (100°, 80°, 60°, tempé-

rature ordinaire), ainsi que ceux relatifs à la déshydrogénation de la tétraline à 100°.

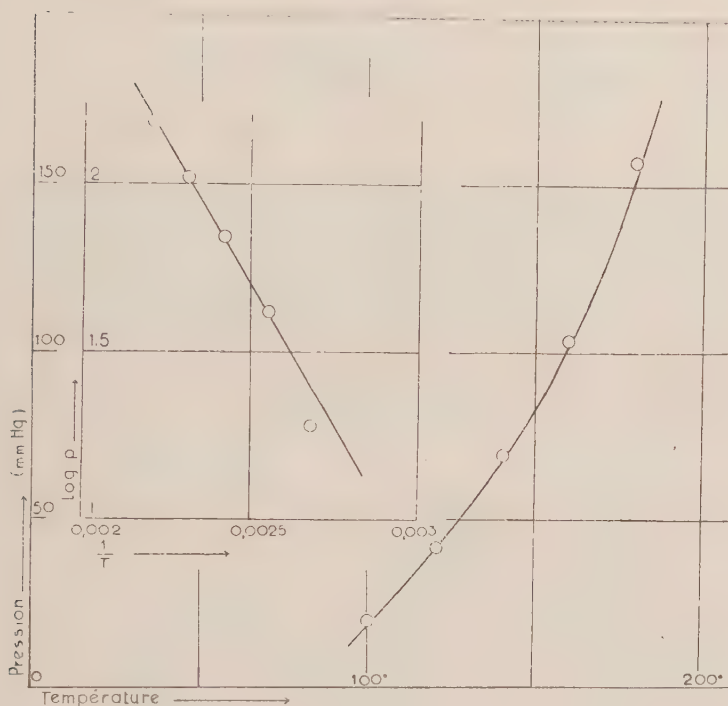


Fig. 22.

REMARQUE. — Le domaine d'application de la formule précédente est limité dans l'échelle des températures à l'apparition de réactions de décomposition thermique et à la condensation partielle de l'un des carbures.

IV

DÉSHYDROGÉNATION DE LA DÉCALINE.

La déshydrogénation de la décaline a été réalisée à 120°, 140°, 160° et 180° de la même manière que pour la tétraline. On obtient directement du naphthalène. Une décomposition thermique avec production de méthane intervient dès 140°.

Voici les nombres relatifs à ces essais :

Température 120°.

Décaline utilisée..... 211 mg.
Volume du tube..... 160 cm³.

	HYDROGÈNE extrait at. g. par mol. g. de naphthalène.	PRESSION d'équilibre (mm.Hg).
1 ^{re} extraction.....	0,56	71
2 ^e —	0,75 (au total).....	66
3 ^e —	0,895 —	64
4 ^e —	0,987 —	63
5 ^e —	1,085 —	60
6 ^e —	1,161 —	57,2
7 ^e —	1,215 —	56,5
8 ^e —	1,281 —	55
9 ^e —	1,355 —	53,8
10 ^e —	1,409 —	53
11 ^e —	1,469 —	51,5
12 ^e —	1,509 —	50
13 ^e —	1,580 —	cristallisation de naphthalène.

Le gaz extrait contenait 97 p. 100 d'hydrogène (en volumes).

Température 140°.

Décaline utilisée 144 mg.
Volume du tube. 162 cm³.

	QUANTITE TOTALE	PRESSION D'EQUILIBRE
	d'hydrogène extraite (cal. g. par mol. g. d'écadine).	(mm.Hg.)
avant l'extraction.....		127
1 ^{re} extraction.....	0.963.....	93
2 ^e —	1.623.....	79
3 ^e —	2.353.....	67
4 ^e —	2.616.....	55
5 ^e —	2.86.....	cristallisation de naphthalène.

L'analyse a montré que le gaz recueilli renfermait 12 p. 100 en volumes de méthane. Celui-ci a été dosé dans les différentes portions de gaz au cours des essais suivants, exécutés à 160° et 180°.

Température 160°.

Decaline utilisée.....	193 mg.
Volume du tube.....	197 cm ³ .

	QUANTITE TOTALE	METHANE
	de gaz extraite (cal. g. par mol. g. de decaline).	p. 100. (en volumes.)
1 ^{re} extraction.....	0.83.....	21
2 ^e —	1.45.....	28
3 ^e —	1.83.....	37
4 ^e —	2.13.....	58

Le pourcentage de méthane croît à mesure que la deshydrogénation est plus avancée. La décomposition thermique est donc d'autant plus importante que la pression partielle de l'hydrogène est plus faible.

L'essai suivant le confirme : une quantité de décaline plus faible que précédemment dans le même volume subit une décomposition plus importante.

Decaline utilisée.....	50 mg.
Volume du tube.....	196 cm ³ .

Quatre extractions successives ont donné des gaz renfermant respectivement 17, 46, 66 et 91 p. 100 de méthane (en volumes).

Température 180°.

Les réactions de décomposition thermique deviennent très importantes. Ainsi trois extractions successives portant sur 226 mg de décaline dans un volume de 169 cm³ ont donné des gaz contenant respectivement 22, 35 et 70 p. 100 de méthane.

La cause de cette décomposition thermique est due à l'activité trop grande du catalyseur. Des essais ont été faits pour atténuer cette activité en «diluante» le catalyseur.

Deux procédés de «dilution» ont été utilisés :

1. Un volume de ponce nickelée a été mélangé à 3 volumes de ponce non nickelée.

2. La quantité d'oxyde de nickel répartie sur la ponce nécessaire à un essai a été réduite au quart de la quantité usuelle.

Voici les résultats obtenus à 160° avec les deux catalyseurs ci-dessus :

1^{er} CATALYSEUR.

Décaline utilisée.....	173,6 mg.
Volume du tube.....	193 cm ³ .
La première extraction a donné 4 cm ³ de gaz à 5 p. 100 de méthane.	
La seconde — 7,3 cm ³ —	13 p. 100 —
La troisième — 4 cm ³ —	34 p. 100 —

La déshydrogénation se ralentit alors tellement qu'on ne peut plus extraire que des quantités insignifiantes de gaz.

2^e CATALYSEUR.

Décaline utilisée.....	214,4 mg.
Volume du tube.....	170 cm ³ .
La première extraction a donné 7,7 cm ³ de gaz à 14 p. 100 de méthane.	
La deuxième — 6,4 cm ³ —	15 p. 100 —
La troisième — 6,9 cm ³ —	20 p. 100 —
La quatrième — 2,4 cm ³ —	35 p. 100 —

La déshydrogénation devient alors très lente.

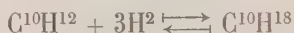
En résumé la dilution ne supprime pas l'activité du catalyseur au point de vue dissociation thermique; elle la diminue, mais en même temps elle diminue son activité d'hydrogénation.

Remarque. La décomposition et la déshydrogénation sont plus importantes dans le deuxième essai que dans le premier. Ce fait s'explique en remarquant que dans le premier essai la surface active est le quart de la surface ordinairement utilisée, tandis qu'elle est sensiblement plus grande dans le second essai.

Rappelons que si on élève au-dessus de 400° la température de réduction lors de la préparation du catalyseur, ce dernier perd son activité pour l'hydrogénation et pour la décomposition thermique (p. 25).

Essais de déshydrogénation de la décaline en TÉTRALINE.

Du moment que la déshydrogénation de la décaline est possible il est logique d'essayer de la conduire vers la formation de tétraline, afin de voir s'il existe un équilibre :



Si on considère une courbe des pressions d'équilibre relative à l'hydrogénation du naphthalène en décaline par l'intermédiaire de la tétraline (fig. 13, p. 63), on remarque que la pression partielle de l'hydrogène est toujours plus grande dans le cas de la décaline que dans celui de la tétraline. Donc, si la réaction d'hydrogénation de la tétraline est réversible, la formation de cette substance par déshydrogénation de la décaline est aussi possible, à condition d'extraire l'hydrogène de telle manière que sa pression partielle garde une valeur intermédiaire entre la tension de déshydrogénation de la décaline et celle de la tétraline dans les conditions de l'expérience; dans ce but la déshydrogénation a été conduite de la manière suivante :

La décaline est chauffée dans le vide à la température choisie. Il s'établit une pression d'équilibre p_1 . L'hydrogène est extrait (robinet capillaire r_3 , fig. 1). jusqu'à ce que la pression ait atteint une valeur p_2 inférieure de 30 mm. environ de celle p_1 ; de cette manière la pression reste supérieure à la tension de déshydrogénation de la tétraline.

La déshydrogénation rétablit une nouvelle pression d'équilibre p'_1 , on procède à une nouvelle extraction, et ainsi de suite en maintenant toujours la pression au-dessus de p_2 jusqu'à ce que la pression d'équilibre soit voisine de cette valeur.

Les gaz extraits sont analysés ainsi que la substance restée dans le tube à réaction.

Pour l'extraction de celle-ci des précautions doivent être prises afin d'éviter une hydrogénation ou une déshydrogénation pendant l'opération. On ne peut donc pas chasser la substance par un courant d'hydrogène ni l'extraire par aspiration sous pression réduite à une température supérieure à 100° . L'extraction est faite de la façon suivante :

Le tube à réaction *a*, auquel on a soudé le tube de réception *b*, est rempli d'azote, puis porté aux environs de 60° (four F). (fig. 23).

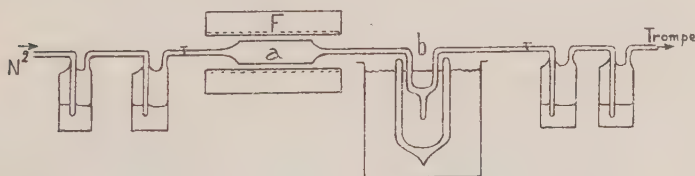


Fig. 23.

A cette température on ne risque pas une déshydrogénation sensible. La substance est entraînée par un courant d'azote dont la pression est de l'ordre de 15 mm. Hg; elle se condense dans le tube *b* refroidi par un mélange d'acétone et de neige carbonique et se rassemble dans l'appendice que l'on détache ensuite (1).

Le naphtalène est dosé par la méthode à l'acide picrique (Küster). D'après la quantité d'hydrogène extraite on peut déterminer la quantité maximum de naphtalène possible. Il suffit de la comparer à la quantité trouvée par dosage pour savoir s'il y a eu formation de tétraline.

(1) La même méthode d'extraction a été employée lors des essais relatifs à la sélectivité de l'hydrogénation du naphtalène.

Voici la description de quelques essais, effectués à 160°.

1^{er} ESSAI.

Décaline utilisée.....	476 mg.
Volume du tube.....	202 cm ³ .
Pression d'équilibre p_1 (décaline seule)...	306 mm. Hg.
Valeur de p_2 admise.....	285 mm. Hg.

	PRESSION		GAZ EXTRAITS.	QUANTITÉ de naphthalène correspondante	MÉTHANE p. 100 (volume).
	avant extraction.	après extraction.			
	mm. Hg.	mm. Hg.	cm ³	mg.	
1 ^{re} extraction	306	286	17,1	19,55	8
2 ^e extraction.	298	286	9,65	11,0	21
3 ^e extraction.	295	287	5,95	6,8	35
Au total				37,35	

La quantité totale de naphthalène obtenue est 38,5 mg.,
nombre s'accordant avec le nombre calculé : 37,35.

2^e ESSAI.

Décaline utilisée.....	285,2 mg.
Volume du tube.	165 cm ³ .
Pression d'équilibre p_1 (décaline seule)...	296 mm. Hg.
Valeur de p_2 admise.....	266 mm. Hg.

	PRESSION		GAZ EXTRAITS.	QUANTITÉ de naphthalène correspondante	MÉTHANE p. 100 (volume).
	avant extraction.	après extraction.			
	mm. Hg.	mm. Hg.	cm ³ .	mg.	
1 ^{re} extraction	296	278	8,75	10	4
2 ^e extraction.	292	268	17,75	20,3	15
3 ^e extraction.	288	265	17,2	19,7	31
Au total.....				50,0	

La quantité de naphthalène recueillie est 48,5 mg., le nombre
calculé est 50.

Un essai effectué à 180° a donné des pressions d'équilibre
croissantes avec la quantité de gaz extraite par suite d'une dé-
composition thermique importante. La quantité de naphthalène
formée correspond cependant à la quantité calculée (32 mg.).

Après séparation du naphthalène (30 mg.) par cristallisation, le liquide restant est de la décaline pure (mesure de l'indice de réfraction).

Le fait de «ménager» la déshydrogénation ne permet donc pas d'orienter cette réaction dans le sens de la formation de tétraline. Il semble bien cependant que la décomposition thermique est atténuée; cela est confirmé par le fait qu'une déshydrogénation «brutale» donne dès la première extraction un gaz très riche en méthane.

Voici les nombres relatifs à une extraction assez «poussée» de gaz effectuée à 160°.

	1 ^{er} ESSAI	2 ^e ESSAI
	233 mg. de décaline dans 180 cm ³ .	283 mg. de décaline dans 207 cm ³ .
Quantité de gaz extraite (cm ³) . . .	35,8	29,8
Teneur en méthane (vol.)	60	50
Naphthalène possible avec formation exclusive de ce corps	16,32 mg.	17 mg.
Naphthalène trouvé par dosage . . .	14,2 mg.	15 mg.

En résumé la possibilité de la déshydrogénation de la décaline en tétraline est au moins douteuse. Nous n'y croyons pas. Les résultats d'analyse seuls ne peuvent suffir pour trancher la question, par suite de l'ignorance où l'on est encore au sujet du mécanisme de la décomposition thermique.

On peut se demander en particulier si l'hydrogène provient en totalité de la déshydrogénation, ou s'il provient en partie de la décomposition thermique.

Déshydrogénation de la décaline «forme trans».

Dans tous les essais décrits précédemment la déshydrogénation de la décaline n'a pu être poursuivie au delà de 30 p. 100 par suite de la décomposition thermique. Or, la décaline utilisée a pour indice $n_{20}^D = 1,4785$, nombre qui correspond à un mélange de 34 p. 100 de la forme trans. On pouvait donc se demander si les deux formes, cis et trans, ne se comportent pas de façon différente au point de vue déshydrogénation. Si c'est le cas, la forme trans doit être plus facile à déshydrogéner que le mélange.

Nous avons fait des essais de déshydrogénation sur la décaline forme trans. Le produit utilisé a été obtenu par isomérisation du mélange, de deux manières :

- 1° par digestion avec du chlorure d'aluminium à 40°;
- 2° par digestion avec du bromure d'aluminium au bain-marie (Zelinsky et Pollak [36]).

Chacun des deux produits est ensuite distillé. La fraction utilisée est celle qui passe entre 186° et 188° sous 753 mm. Hg.

L'indice de réfraction est 1,4698 pour le premier produit et 1,4703 pour le second.

La déshydrogénation des deux produits est réalisée à 160°.

Décaline trans préparée par le chlorure d'aluminium.

Décaline utilisée..... 234 mg.
Volume du tube 183 cm³.

	VOLUME DE GAZ extrait.	MÉTHANE P. 100 (volumes).
1 ^{re} extraction.....	17,1 cm ³	3
2 ^e extraction.....	13,3 cm ³	15
3 ^e extraction.....	2,85 cm ³	36

Le naphthalène cristallise alors.

Décaline trans préparée par le bromure d'aluminium.

Décaline utilisée..... 274 mg.
Volume du tube.. 174,5 cm³.

	VOLUME DE GAZ extrait.	MÉTHANE P. 100 (volumes).
1 ^{re} extraction.....	18,5 cm ³	5
2 ^e extraction.....	15,8 cm ³	17
3 ^e extraction.....	7,4 cm ³	29

La décaline trans pure se comporte donc au point de vue déshydrogénation de manière identique au mélange des deux formes. Dans les deux cas il n'est pas possible d'extraire plus de 3 at. g. d'hydrogène par mol. g. de décaline. Ce fait paraît dû uniquement à l'affaiblissement progressif de l'activité catalytique par les produits de décomposition thermique.

HYDROGÉNATION DU NAPHTALÈNE EN PRÉSENCE DE NOIR DE PLATINE.

Les résultats obtenus avec le nickel nous ont paru assez intéressants pour aborder la même étude avec un autre catalyseur. Si le mécanisme de l'hydrogénation du naphthalène est bien celui qui a été décrit dans les chapitres précédents l'emploi d'un autre catalyseur doit confirmer les résultats relatifs au nickel. Le noir de platine a été choisi.

Il y a autant de « noirs de platine » que de préparations; il n'est donc pas superflu de donner une courte description du procédé de préparation du noir de platine employé.

8 grammes d'acide chloroplatinique sont dissous dans 8 cm³ d'eau; on ajoute 11 cm³ d'une solution de formol à 40 p. 100. Avec cette solution on humecte 12 grammes d'amianté en fibre, puis on ajoute goutte à goutte, en refroidissant, 16 grammes d'une solution de soude à 50 p. 100. Le platine précipite immédiatement et reste bien fixé sur son support. On lave jusqu'au moment où apparaît une mousse et se produit un léger crépitement (phénomène d'oxydation décrit par Löw [35]). Quand ce phénomène a cessé, on lave à nouveau jusqu'à disparition de l'ion Chlore. Le produit est pressé entre deux feuilles de papier filtre puis séché dans une étuve à 100°.

Nous nous sommes seulement proposé de contrôler les points principaux de l'étude faite avec le nickel. Les expériences suivantes ont été faites :

1° Hydrogénation du naphthalène à 120° et déshydrogénation à la même température du produit obtenu par fixation de 2 mol. g. d'hydrogène par mol. g. de naphthalène.

2° Hydrogénation complète du naphthalène et de la tétraline à 180°.

3° Déshydrogénation de la décaline à 200°.

Hydrogénation du naphthalène à 120°.

Le but de cet essai est de montrer que la réaction réversible entre le naphthalène et la tétraline peut se produire à température relativement basse, comme avec le nickel.

L'essai a été effectué sur 45,6 mg. de naphthalène dans un volume de 230 cm³. L'hydrogène a été ajouté par quantités successives. L'absorption est beaucoup plus lente qu'avec le nickel; son allure, qui est analogue à celle relative à la tétraline en présence de nickel, montre que l'hydrogénation n'est plus sélective. On ne pourrait donc pas faire, en présence de noir de platine, une étude séparée de l'équilibre naphthalène, tétraline, hydrogène.

Voici les nombres relatifs à l'absorption en fonction du temps, (tableau 28) et aux pressions d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène ajoutée [tabl. 29, fig. 24].

TABLEAU 28.

*Absorption de l'hydrogène en fonction du temps
(0,97 at. g. par mol. g. de naphthalène).*

TEMPS (heures et minutes).	PRESSION (mm. Hg).
0 h. 2 m.	31,5
0 h. 5 m.	29,5
0 h. 10 m.	28,5
0 h. 38 m.	25
10 h. 20 m.	22,5
16 h. 20 m.	21,5

TABLEAU 29.

HYDROGÈNE AJOUTÉ (at. g. par mol. g. de naphthalène).	PRESSION d'équilibre (mm. Hg).
0,97.	21,5
2,27.	29
3,125.	30,5
4,49.	38,5

La courbe des pressions d'équilibre est une droite comme avec le nickel.

La dernière pression d'équilibre atteinte (38,5 mm.Hg.), correspond à la pression constante des hydrocarbures (19 mm.Hg. dans le cas de cet essai) et à la pression de l'hydrogène non combiné (19,5 mm.Hg.). Ce dernier nombre correspond à 5,6 cm³ d'hydrogène, soit 1,4 at. g. par mol. g. de naphthalène.

La déshydrogénation a été réalisée alors. Elle est pénible, car, comme nous le montrerons plus loin, les hydrocarbures sont fixés très énergiquement par le noir de platine. On ne peut les extraire que très difficilement (p. 109). Cependant nous avons pu, en quatre opérations, extraire une quantité totale d'hydrogène de 9,1 cm³. La quantité de gaz provenant réellement de la déshydrogénation est de : $9,1 - 5,6 = 3,5$ cm³, soit 0,875 at. g. par mol. g. de naphthalène introduit.

La déshydrogénation des hydro-naphthalènes est donc possible dès la température de 120°, comme avec le nickel.

Hydrogénation du naphthalène et de la tétraline à 180°.

L'essai précédent a montré que le noir de platine est un catalyseur moins actif que le nickel. Pour cette raison, afin de diminuer la durée des opérations, une température d'hydrogénation assez élevée, 180°, a été choisie pour ces essais.

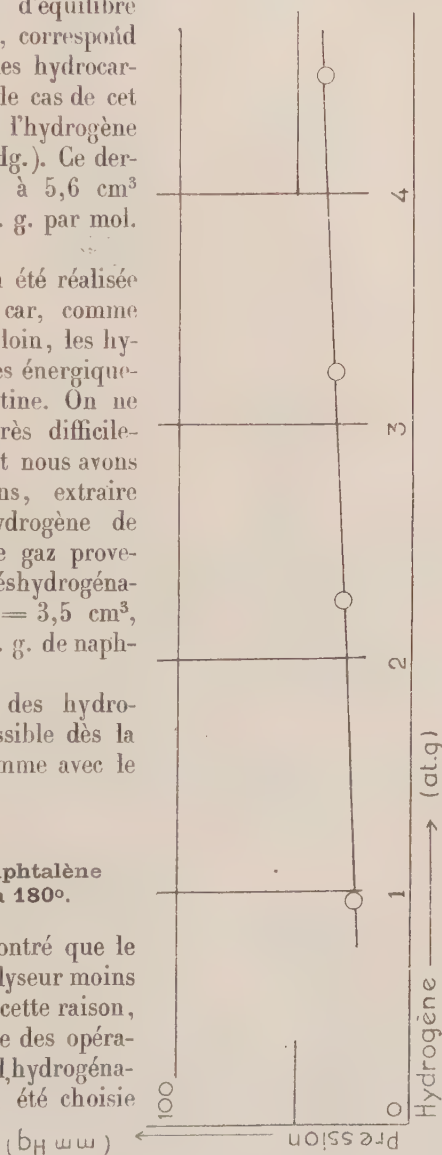


Fig. 24.

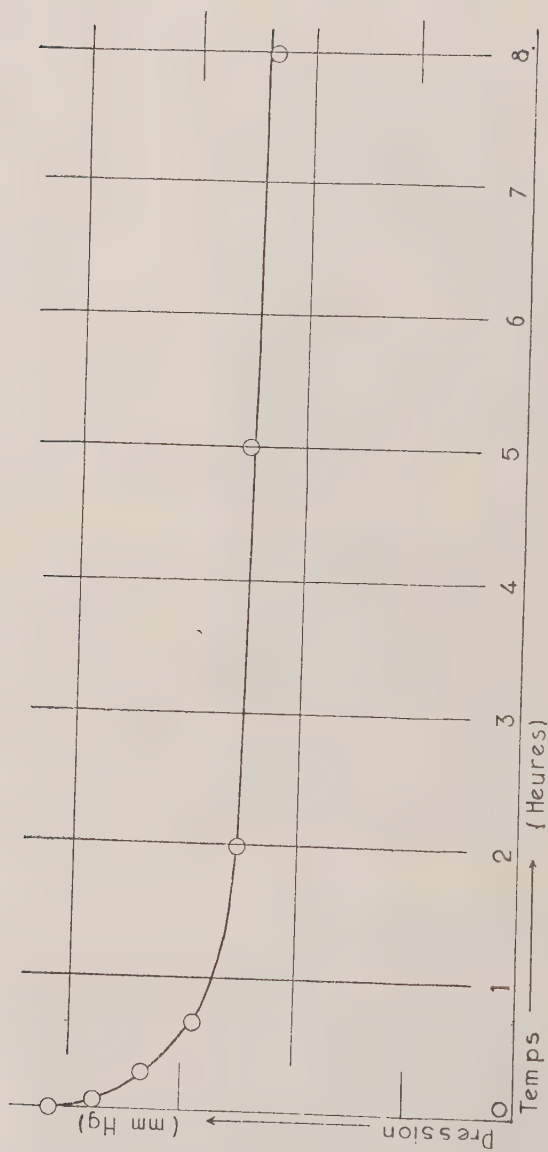


Fig. 25.

Naphtalène.

1^{er} ESSAI.

Naphtalène utilisé.....	174,7 mg.
Volume du tube.....	231 cm ³ .

Voici d'abord les nombres relatifs à l'absorption de l'hydrogène en fonction du temps (tabl. 30, fig. 25).

TABLEAU 30.

TEMPS (heures et minutes).	PRESSION (mm. Hg).
0 h. 1 m.....	208
0 h. 3 m.....	189
0 h. 17 m.....	167
0 h. 40 m.....	146
2 h. 0 m.....	128
5 h. 0 m.....	124
8 h. 0 m.....	118,5

On voit que l'allure de la courbe d'absorption de l'hydrogène est différente de celle que donne le naphtalène en présence de nickel, la courbe est au contraire analogue à celle de la tétraline. Ce résultat montre, comme celui relatif à 120°, que l'hydrogénation en présence de platine n'est pas sélective. Cela est confirmé par la courbe des pressions d'équilibre (tabl. 31, fig. 26, courbe I) qui ne comporte qu'une seule branche, une droite.

Rappelons qu'on obtient aussi une droite en présence de nickel, lorsque l'hydrogénation de la tétraline est amorcée par addition de décaline (p. 69).

TABLEAU 31.

HYDROGÈNE AJOUTÉ (at. g. par mol. g. de naphtalène).	PRESSION d'équilibre (mm. Hg).
1,856.....	78
3,5.....	117
5,19.....	158
6,59.....	197
8,77.....	233
10,93.....	290

La quantité totale d'hydrogène qui a pu être fixée sur le naphthalène est de 10,6 at. g. par mol. g. Une partie de la décaline formée

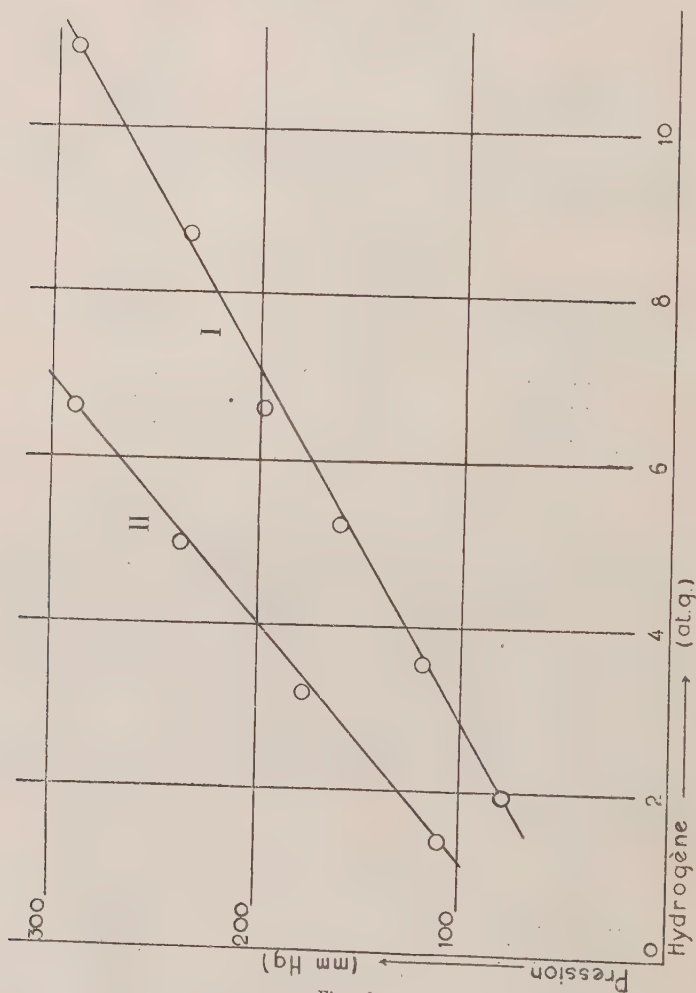


Fig. 26.

a pu être extraite; l'extraction est difficile. Au-dessous de 100° l'hydrocarbure reste solidement fixé sur le catalyseur. C'est dire que la déshydrogénation n'a pu être évitée pendant l'extraction.

Celle-ci a donné des cristaux de naphthalène et un liquide d'indice $n_{20}^D = 1,4735$. Par refroidissement au moyen d'un mélange de neige carbonique et d'acétone des cristaux de naphthalène ont encore pu être séparés; le liquide restant avait alors comme indice $n_{20}^D = 1,4720$, nombre voisin de celui relatif à la décaline pure forme "trans" (1,4701).

2° ESSAI.

Naphtalène utilisé.....	182,2 mg.
Volume du tube.....	232 cm ³ .

Le résultat est le même que celui de l'essai précédent. Voici seulement les nombres relatifs aux pressions d'équilibre (tabl. 32).

TABEAU 32.

HYDROGÈNE AJOUTÉ (at. g. par mol. g. de naphthalène).	PRESSION (mm. Hg).
1,335.....	109
3,14.....	175
4,955.....	235
4,550.....	288

La courbe relative à ces nombres (fig. 26, courbe II) se confond avec une droite comme dans l'essai précédent.

Tétraline.

Tétraline utilisée.....	347 mg.
Volume du tube.....	232 cm ³ .

Le tableau suivant (33) groupe les nombres relatifs à la pression d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène ajoutée.

TABEAU 33.

HYDROGÈNE AJOUTÉ (at. g. par mol. g. de tétraline).	PRESSION d'équilibre (mm. Hg).
0,92.....	168
1,937.....	230
3,117.....	288
4,329.....	361
5,526.....	418
7,44.....	530
9,18.....	633

Sous cette dernière pression 6,28 at. g. d'hydrogène par mol. g. de tétraline sont fixés. La décaline formée a été extraite et son indice mesuré. La valeur de cet indice $n_{20}^D = 1.4713$ et le fait

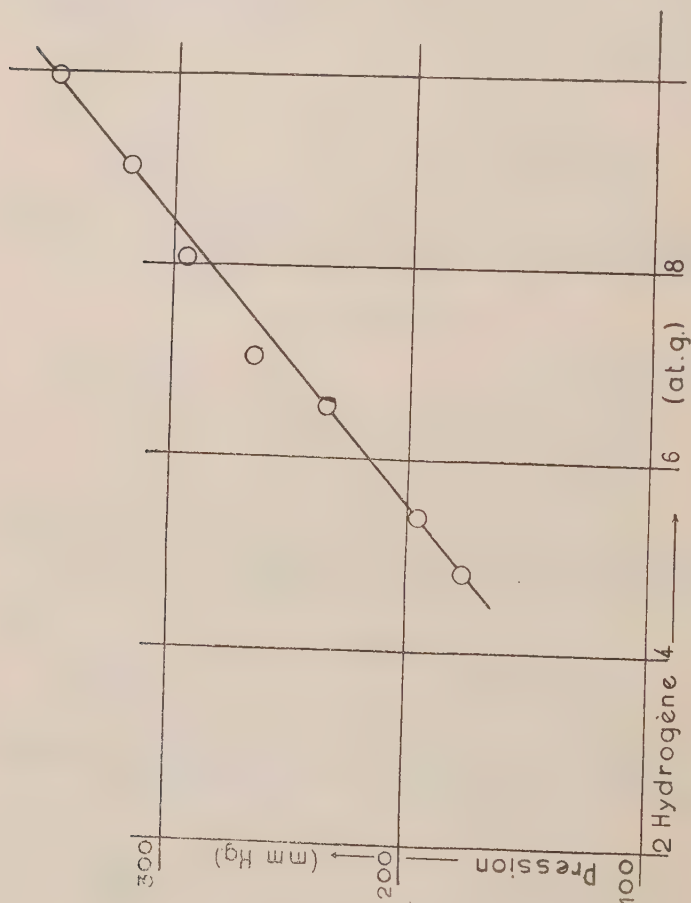


Fig. 27.

qu'à basse température (-30°) des cristaux de naphthalène apparaissent, montrent qu'on est en présence de décaline trans ayant dissous un peu de naphthalène. Il est donc établi que l'hydrogénation du naphthalène et de la tétraline en présence de noir de platine

conduit à la décaline «trans», contrairement à l'affirmation de Willstätter (7).

Comme en présence de nickel, la déshydrogénation de la décaline produit uniquement du naphthalène.

REMARQUE. — Le phénomène de fixation du naphthalène sur le catalyseur se retrouve avec le noir de platine. Il est même plus intense qu'avec le nickel, et devient plus gênant parce que l'extraction du produit de la réaction à basse température devient pratiquement impossible. Il faut alors opérer à une température où la déshydrogénation partielle est inévitable.

Les nombres suivants donnent une idée de l'abaissement de la pression du naphthalène en présence de noir de platine.

	PRESSION CALCULÉE.	PRESSION OBSERVÉE.
	mm.Hg.	mm.Hg.
Hydrogénation du naphthalène (1 ^{er} essai).....	167	37
Hydrogénation du naphthalène (2 ^e essai).....	174	63
Hydrogénation de la tétraline.....	320	118

(Les pressions calculées sont inférieures à la tension de vapeur saturante.)

Déshydrogénation de la décaline.

La température choisie est 200° :

Décaline utilisée.....	450 mg.
Volume du tube.....	225 cm ³ .

La déshydrogénation est lente mais se poursuit régulièrement. L'analyse des gaz obtenus à chaque extraction a montré que les quantités de méthane trouvées sont dans les limites des erreurs possibles. Les réactions de décomposition thermique ne semblent donc pas se produire. Par suite l'activité catalytique du noir de platine n'est pas affaiblie et la déshydrogénation complète de la décaline est possible. Voici les nombres relatifs aux pressions d'équilibre en fonction de la quantité d'hydrogène restant combinée au naphthalène.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Nous avons étudié les réactions d'hydrogénation du naphthalène et de la tétraline, ainsi que les réactions de déshydrogénation de la tétraline et de la décaline entre la température ordinaire et 180° . A notre connaissance aucune étude analogue n'a été faite jusqu'à présent. Le travail principal a été effectué en présence de nickel réduit supporté par de la pierre ponce granulée.

I.

Nous avons travaillé à volume constant, avec de faibles pressions et en l'absence de solvant. Le catalyseur a été préparé par enrobage de la pierre ponce dans une bouillie d'oxyde de nickel suivi de calcination et de réduction. Des observations intéressantes sur les catalyseurs ainsi préparés ont pu être faites au cours de ce travail. Nous avons constaté en particulier que la réduction complète de l'oxyde de nickel supporté par de la pierre ponce est pratiquement impossible par simple passage d'un courant d'hydrogène à 280° - 300° . Pour obtenir un catalyseur ne réagissant plus avec l'hydrogène dans nos conditions d'expérience, il faut, pendant la réduction, extraire de temps en temps à la trompe la vapeur d'eau qui est retenue par absorption par la ponce et spécialement dans les cavités.

Nous avons étudié l'influence de la température et de la durée de la réduction. La température la plus favorable est 350° . Une réduction trop poussée est préjudiciable aux propriétés catalytiques du nickel; l'addition d'une trace d'oxygène améliore considérablement un catalyseur qui a subi une réduction pratiquement complète. Un nickel trop peu réduit favorise trop les réactions parasites tout en étant un excellent catalyseur d'hydrogénation. L'oxyde peut céder une partie de son oxygène au carbone; on le retrouve dans les gaz sous forme d'anhydride carbonique. La «dilution» du catalyseur n'empêche pas les réactions parasites de se produire.

Un autre phénomène compliquant l'étude des réactions en présence de catalyseurs poreux a été observé et son étude amorcée.

Nous avons remarqué qu'en présence de ponce nickelée les pressions données par des quantités de naphthalène déterminées, dans un volume déterminé, sont inférieures aux pressions calculées. Il en est de même pour les tensions de vapeur; le catalyseur fixe une partie de la substance, il la remet en liberté lorsque la température s'élève. La nature de la liaison n'a pu être précisée. Il est très probable que ce n'est pas une combinaison chimique ordinaire, parce que la quantité de substance (naphthalène), retenue à une température donnée est sensiblement proportionnelle à la concentration (masse par unité de volume libre). Le phénomène se produit aussi avec des corps saturés (heptane).

II

Nous avons constaté que si l'hydrogénation du naphthalène et celle de la tétraline peuvent être réalisées aisément entre 175° et 200° , la déshydrogénation de la tétraline et celle de la décaline vers 300° sont toujours accompagnées de réactions de décomposition thermique. En présence d'hydrogène cette dissociation est bien atténuée, mais elle n'est pas supprimée, même aux températures peu supérieures à 200° . Nous avons ainsi été amené à déterminer dans chaque cas la température au-dessous de laquelle cette décomposition n'a plus lieu en présence de nickel réduit; nous avons trouvé que l'on peut chauffer la tétraline sans risquer de déclencher des réactions parasites à 200° , tandis que la décaline est déjà dissociée à 180° . Pour cette raison nous avons choisi cette température comme limite supérieure du travail.

L'hydrogénation du naphthalène et celle de la tétraline peuvent être réalisées dès la température ordinaire; elles peuvent toujours être poussées jusqu'à la décaline, même à 200° . Il n'est donc pas nécessaire, comme l'ont admis les auteurs de travaux antérieurs, d'hydrogéner à 175° la tétraline obtenue à 200° (Leroux [1904]).

La question de savoir lequel des deux composés hydrogénés se forme aux différentes températures à partir du naphthalène a été résolue en comparant les vitesses d'absorption de l'hydrogène par le naphthalène et la tétraline.

A la température ordinaire la tétraline s'hydrogène plus vite que le naphthalène, c'est l'inverse au-dessus de 60° . Il s'ensuit qu'à la température ordinaire on doit arriver directement à la

décaline, tandis qu'au-dessus de 60° le naphthalène, la tétraline et la décaline peuvent théoriquement coexister. Pratiquement nous avons constaté :

1° Que l'allure de l'hydrogénation du naphthalène est très différente de celle de la tétraline;

2° Que l'allure des courbes d'hydrogénation du naphthalène sur lequel deux molécules d'hydrogène ont été fixées devient tout à fait analogue à celle des courbes d'hydrogénation de la tétraline.

De plus les dosages directs de naphthalène relatifs aux températures supérieures à 100° ont montré que l'hydrogène fixé correspond exactement à la formation de tétraline, à l'exclusion de décaline. Tout cela montre que la tétraline se forme seule tant qu'il reste du naphthalène : l'hydrogénation du naphthalène en tétraline est donc « sélective », tout au moins au-dessus de 100°. Cependant la réaction cesse d'être « sélective » si on ajoute de la décaline dès le commencement de l'hydrogénation.

III

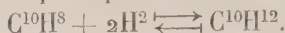
Ces observations nous ont permis d'étudier le système :

naphthalène-tétraline-hydrogène.

La déshydrogénation de la tétraline a pu être réalisée dès la température de 100°. Nous avons pu montrer sans ambiguïté que la réaction d'hydrogénation du naphthalène en tétraline est réversible; donc à une même température on peut avoir à volonté hydrogénation ou déshydrogénation en modifiant convenablement la pression partielle de l'hydrogène. On obtient la même courbe d'équilibre par déshydrogénation de la tétraline et par hydrogénation du naphthalène formé. On admettait antérieurement que la tétraline n'est pas dissociable au-dessous de 300°. A température donnée, la pression partielle de l'hydrogène à l'équilibre est fonction linéaire de la quantité d'hydrogène ajoutée au naphthalène. La pression partielle de l'hydrogène à l'équilibre est une fonction exponentielle de la température absolue. La pression partielle de l'hydrogène correspondant à 2 mol. g. par mol. g. de naphthalène, que nous avons appelé « tension de déshydrogénation » de la tétraline, est donnée par la relation :

$$\log_{(10)} p = 5,93 - \frac{1560}{T}$$

Par suite de phénomènes perturbateurs, la courbe d'équilibre expérimentale ne correspond pas à la formule :



Nous avons cependant essayé d'appliquer la loi d'action des masses.

La variation avec la température de la constante d'équilibre est en accord satisfaisant avec la formule isochore de Van t'Hoff, au-dessus de 120°.

IV

Pour le système tétraline-décaline-hydrogène, à cause de la vitesse de déshydrogénation plus grande de la tétraline, la formation de ce corps à partir de la décaline n'a pu être mise en évidence au-dessous de 180°, malgré des essais nombreux et variés. La décaline a pu être déshydrogénée dès la température de 120°; on obtient toujours directement du naphthalène. Il existe cependant une « tension de déshydrogénation » de la décaline, car si l'on enlève de l'hydrogène par aspiration, il s'en reforme par déshydrogénation. Le phénomène se complique par une décomposition thermique d'autant plus accentuée que le vide est plus poussé et qu'il a déjà été enlevé plus d'hydrogène. Finalement la déshydrogénation est arrêtée tandis que la décomposition thermique continue.

V

Un certain nombre d'essais ont été faits avec le « noir de platine » comme catalyseur. Celui-ci a montré une activité bien inférieure à celle du nickel; l'hydrogénation de la tétraline conduit à la décaline « trans » pure (mesure de l'indice de réfraction), la déshydrogénation de la décaline, qui conduit directement au naphthalène, n'est pas accompagnée de réactions de décomposition.

L'hydrogénation du naphthalène conduit à un mélange de tétraline et de décaline. Le phénomène de sélectivité n'apparaît pas avec le noir de platine.

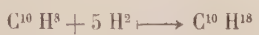
Il est donc établi, au moins pour l'intervalle de température étudié, qu'en présence d'hydrogène sous une pression suffisante la décaline est le corps stable.

L'équilibre entre le naphthalène et la tétraline doit être considéré comme un équilibre « métastable », mais qui seul se produit en présence de nickel. Le fait que l'addition initiale de décaline supprime la « sélectivité » est en faveur de cette hypothèse.

Conclusion.

Les phénomènes observés peuvent être traduits par les réactions suivantes :

Température ordinaire :



Au-dessus de 60° :



La réaction :



ne peut être observée entre 20° et 180°.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) WIELAND. — *Ber.* **45**, 484, 1912.
- (2) WILLSTÄTTER et KING. — *Ber.* **46**, 527, 1913.
- (3) LEROUX. — *C. R.* **139**, 672, 1904.
- (4) SABATIER et SENDERENS. — *C. R.* **132**, 1254, 1901.
- (5) PADOA et FABRIS. — *Atti Ac. Lincei* (5), **171**, 111, 1908.
- (6) LUSH. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **46**, 454, 1927.
- (7) WILLSTÄTTER et HATT. — *Ber.*, **45**, 1474, 1671, 1912.
- (8) WILLSTÄTTER et SEITZ. — *Ber.*, **56**, 1388, 1923.
- (9) GUYOT. — *Chimie et Industrie*, **19** (num. spécial), p. 410.
- (10) IPATIEW. — *Ber.*, **70**, 1236, 1907.
- (11) HALL. — *Fuel in Sc. et Practice*, mars 1933, p. 76.
- (12) HUGEL et FRIESS. — *Bull. Soc. Chim.*, **41**, 1185, 1927.
- (13) WILLSTÄTTER. — *Ber.*, **57**, 683, 1924.
- (14) ZELINSKY et PAWLOW. — *Ber.*, **56**, 1249, 1923.
- (15) ZELINSKY et BALANDIN. — *Bull. Ac. Sc., U. S. S. R.*, 1929, n° 1, p. 29.
- (16) GRIGNARD et ESCOURROU. — *C. R.*, **176**, 1860, 1923; **177**, 93, 1923.
- (17) HÜCKEL. — *Liebigs Ann.*, **451**, 109, 1926.
- (18) FORESTI. — *Gazz. Chim. Ital.*, **53**, 487, 1923.
- (19) WATERMANN et VAN TUSSENBROCK. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **50**, 227, 1931.
- (20) ARMSTRONG et HILDITSCH. — *Proc. Roy. Soc. London*, A **99**, 490, 1921.
- (21) *Loc. cit.* 8.
- (22) LEVI et TACCHINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, **55**, 28, 1925.
- (23) WESSON. — *U. S. Pat.*, **114**, 3339, 1915.
- (24) DUBRISAY. — *J. Chim. Phys.*, **25**, 581, 1928.
- (25) NORMANN. — *Ber.*, **55**, 2193, 1922.
- (26) RICHARDSON. — *Chem. Metall. Engin.*, **22**, 793, 1920.
- (27) KELBER. — *Ber.*, **57**, B. 136, 1924.
- (28) MORTIMER et MURPHY. — *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 1140, 1923.
- (29) KRUYT. — *Z. Elektrochem.*, **35**, 539, 1929.
- (30) KÜSTER. — *Ber.*, **27**, 1101, 1894.
- (31) ARMSTRONG et HILDITSCH. — *Proc. Roy. Soc., L. A* **98**, 27, 1920.
- (32) BOURGUEL. — *Bull. Soc. Chim.*, **41**, 1443, 1927.
- (33) ROTH et AUWERS. — *Liebigs Ann.*, **407**, 145, 1914.
- (34) ROTH, BRAUNSCHWEIG et NÖESER. — *Z. Elektrochem.*, **31**, 161, 1925.
- (35) LÖEW. — *Ber.*, **23**, 289, 1890.
- (36) ZELNISKY et POLLAK. — *Ber.*, **58**, 1292, 1925.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION	11
 I. TECHNIQUE ET PRÉPARATION DES PRODUITS ET DU CATALYSEUR :	
1. Technique	15
2. Préparation des produits.....	20
3. Préparation du catalyseur.....	21
4. Propriétés du catalyseur.....	24
5. Abaissement de la tension de vapeur du naphthalène par le catalyseur	27
 II. HYDROGÉNATION DU NAPHTALÈNE :	
1. Essais dans les mêmes conditions de température et de catalyseur que celles des travaux antérieurs et détermination de l'intervalle de température utilisable.....	37
2. Hydrogénation comparative du naphthalène et de la tétraline...	42
3. Essai de détermination quantitative du coefficient de température de la vitesse d'hydrogénation	55
4. Pression d'équilibre d'hydrogénation du naphthalène et de la tétraline.....	59
5. Sélectivité de l'hydrogénation du naphthalène.....	66
 III. ÉQUILIBRE TÉTRALINE-NAPHTALÈNE-HYDROGÈNE :	
1. Déshydrogénation de la tétraline	71
2. Preuve de la réversibilité de la réaction.....	72
3. Essai d'application de la loi d'action des masses.....	76
4. Essai d'application de la formule isochore.....	87
5. Tension de déshydrogénation de la tétraline.....	89
 IV. DÉSHYDROGÉNATION DE LA DÉCALINE :	
1. Essais à différentes températures.....	93
2. Essais de déshydrogénation en tétraline.....	96
3. Déshydrogénation de la décaline forme «trans».....	99
V. HYDROGÉNATION DU NAPHTALÈNE EN PRÉSENCE DE NOIR DE PLATINE.....	101
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	111
BIBLIOGRAPHIE	117

DEUXIÈME THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

LES DONNÉES RÉCENTES SUR LES CONSTANTES CHIMIQUES
DES ATOMES ET DES MOLÉCULES.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 décembre 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

S. CHARLÉTY.

